

Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
технологический университет»

# ТРУДЫ БГТУ

**Научный журнал**

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

**№ 4 (160) 2013 год**

**ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

Минск 2013

**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: Е. В. Ильченко, О. Ю. Шантарович

Корректор О. П. Приходько

Подписано в печать 22.07.2013. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 28,8. Уч.-изд. л. 30,9.

Тираж 110 экз. Заказ 301.

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», 2013

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

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);

**Е. И. Рожкова**, младший научный сотрудник (Институт физико-органической химии НАН Беларуси); **Н. Г. Козлов**, доктор химических наук, доцент (Институт физико-органической химии НАН Беларуси); **Е. Д. Скаковский**, кандидат химических наук, доцент (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЕЙ И МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В статье приведены результаты исследования модельных составов, полученных с использованием модифицированной канифоли. Показано, что в зависимости от применяемых модификаторов канифоли и условий получения можно изготавливать модельные составы с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Использование модифицированной канифоли в модельных композициях открывает широкие перспективы для разработки и выпуска новых модельных составов на химических предприятиях Беларуси.

Results of research of the modeling structures received with use of modified rosin are given in the article. It is shown that depending on applied modifiers of rosin and conditions it is possible to make modeling structures with a wide range of physic-mechanical and operational properties. Use of modified Rosin in model compositions opens up wide prospects for the development and production of new model compositions at the chemical plants of Belarus.

**Введение.** Сотрудниками лаборатории органического катализа ГНУ ИФОХ НАН Беларуси и кафедрой ТНС и ППМ БГТУ на протяжении ряда лет [1] проводятся исследования в области модифицирования канифоли (Кн) и ее использования в модельных составах (МС) для точного литья по выплавляемым моделям. В технологии изготовления моделей исключительное значение приобретает проблема повышения технологических и эксплуатационных характеристик МС, что требует новых подходов к подбору ингредиентов и созданию более эффективных композиций на их основе. В условиях Республики Беларусь перспективным направлением является использование в качестве ингредиентов МС вторичных продуктов канифоли или модифицированной канифоли (МКн). В качестве аналогов рассмотрены модельные составы марок ЗГВ-101 и ЗГВ-103 [2].

**Основная часть.** Для повышения эксплуатационных свойств сосновой канифоли были использованы методы химического модифицирования исходной Кн: диспропорционирование Кн и конденсация канифоли параформом [3].

Для получения модифицированных канифолей было использовано следующее сырье: сосновая живичная канифоль (СЖК) (ОАО «Лесохимик», партия № 53,  $T_p = 73^\circ\text{C}$ , КЧ = 172 мг КОН/г), диспропорционированная канифоль (ДЖК) ( $T_p = 62^\circ\text{C}$ , КЧ = 162 мг КОН/г) и сосновая живичная канифоль (ПФСЖК), модифицированная 3 мас. % параформа (ПФ) ( $T_p = 78^\circ\text{C}$ , КЧ = 169 мг КОН/г). Состав канифолей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав канифолей

Состав	СЖК, %	ДЖК, %
Дегидроабиетиновая кислота	3,1	79,8
Неоабиетиновая кислота	16,2	0,1
Изопимаровая кислота	5,4	5,3
Абиетиновая кислота	34,5	3,2
Пимаровая кислота	9,2	4,3
Левопимаровая кислота	1,4	0,5
Палюстровая кислота	24,1	2,1

Химические составы СЖК, ДЖК и ПФСЖК были установлены методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  [4, 5] в ИФОХ НАН Беларуси. Все образцы растворяли в  $\text{CDCl}_3$  (10%-ный раствор). Спектры записывали на ЯМР спектрометре AVANCE-500 (с рабочими частотами 500 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 125 МГц для  $^{13}\text{C}$ ). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7,27$  м. д., примесь  $\text{CDCl}_3$ ), а химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  измеряли относительно сигнала растворителя ( $\delta = 77,7$  м. д.). Для идентификации и количественного определения содержания смоляных кислот были записаны их индивидуальные спектры. Катализатором диспропорционирования служил  $\text{I}_2$  в количестве 0,1, 0,25 и 0,5 мас. % (температура реакции  $T = (220 \pm 5)^\circ\text{C}$ , время реакции  $\tau = 2$  ч). Модифицирование СЖК параформом осуществляли при температуре  $T = (180 \pm 5)^\circ\text{C}$ , время реакции  $\tau = 3$  ч. В качестве химических модификаторов были использованы: этаноламин (ЭА), диэтанолламин (ДЭА) и триэтанолламин (ТЭА).

Алконоламины [6] – бесцветные вязкие гигроскопичные жидкости со специфическим аминным запахом, неограниченно смешиваются с водой, хорошо растворимы в этаноле, бензоле, хлороформе, плохо в гептане. Обладают свойствами аминов и спиртов, являются слабыми основаниями. В интервале температур 80–140°C алконоламинами реагируют с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием термостабильных солей.

Условия получения модифицированных канифолей приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Условия получения модифицированных канифолей

Номер образца	Условия получения			
	Сырье	Модификатор, мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
1	СЖК	20 ЭА	110–120	1
2	СЖК	33 ДЭА	110–120	1
3	СЖК	50 ТЭА	110–120	1
4	ДЖК	20 ЭА	110–120	1
5	ДЖК	33 ДЭА	110–120	1
6	ДЖК	50 ТЭА	110–120	1
7	ПФСЖК	20 ЭА	110–120	1
8	ПФСЖК	33 ДЭА	110–120	1
9	ПФСЖК	50 ТЭА	110–120	1

Получаемые алконоламиновые соли представляют собой вязкие продукты с кислотным числом  $\text{КЧ} = 2\text{--}4$  мг КОН/г.

Экспериментальные модельные составы получали следующим образом:

- загрузка парафина в реактор и плавление при 80–85°C;
- загрузка церезина в реактор и плавление при 85–90°C;

- загрузка буроугольного воска в реактор и плавление при 85–90°C;

- загрузка модифицированной канифоли в реактор и плавление при 90–95°C;

- загрузка полиэтиленового воска в реактор и плавление при 95–100°C;

- гомогенизация модельного состава при 95–100°C;

- слив готового продукта.

При наработке лабораторных образцов модельных составов нами были использованы следующие материалы:

- парафины нефтяные твердые марки Т-1, П-1, П-2 [7];

- церезин нефтяной марки 80Н [8];

- воск полиэтиленовый ПВ-200 [9];

- воск буроугольный «Romonta» [10];

- СЖК [11];

- ДЖК;

- ПФСЖК.

Образцы МКн были использованы для изготовления серии лабораторных образцов МС для точного литья по выплавляемым моделям, аналогом для которых служат МС марки ЗГВ-101 и ЗГВ-103, содержащие основную живичную канифоль, модифицированную ТЭА. Рецептуры полученных МС для точного литья приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Наработанные экспериментальные образцы МС прошли лабораторные испытания по расширенной номенклатуре показателей в лабораториях БГТУ [12]. Были проведены стендовые испытания образцов МС в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

В табл. 5 приведены свойства МС, разработанных на основе базовой марки ЗГВ-101.

Как видно из данных табл. 3, первая серия композиций содержит в своем составе СЖК.

Модификация СЖК ЭА обеспечила получение высоких эксплуатационных свойств новых МС: удельная ударная вязкость образца – 1188 кг · см/см<sup>2</sup>, линейная усадка – в пределах 1%, предел прочности при разрыве – 4,79 МПа, напряжение при изгибе – 8,98 МПа. Испытания МС показали, что модификация СЖК ЭА и ДЭА существенно изменяет вязкостные свойства композиции: более чем в 10 раз уменьшается показатель текучести расплава (ПТР). При этом такие физико-механические показатели свойств МС, как удельная ударная вязкость, предел прочности на растяжение и напряжение при изгибе, изменяются незначительно. Модификация СЖК ТЭА уменьшает ПТР на 25%, при этом удельная ударная вязкость и прочность на разрыв практически не изменяются, а напряжение при изгибе уменьшается на 35%.

Таблица 3

## Рецептуры модельных составов типа ЗГВ-101

Номер п/п	Наименование образца	Парафин Т-1, мас. %	ПВ-200, мас. %	«Romonta», мас. %	Модифицированная канифоль, мас. %
1	ЗГВ-101 К	45	10	30	15 СЖК
2	ЗГВ-101ЭА	45	10	30	15 (образец 1)
3	ЗГВ-101ДЭА	45	10	30	15 (образец 2)
4	ЗГВ-101ТЭА (базовый)	45	10	30	15 (образец 3)
5	МС-Д	45	10	30	15 ДЖК
6	МС-42 ЭА	45	10	30	15 (образец 4)
7	МС-44 ДЭА	45	10	30	15 (образец 5)
8	МС-41 ТЭА	45	10	30	15 (образец 6)
9	МС-ПФ	45	10	30	15 ПФСЖК
10	МС-45 ЭА	45	10	30	15 (образец 7)
11	МС-46 ДЭА	45	10	30	15 (образец 8)
12	МС-47 ТЭА	45	10	30	15 (образец 9)
13	МС-50	46,6	11,7	31,7	10 (6,75 мас. % ДЖК + 3,25 мас. % ТЭА)
14	МС-51	45	10	30	15 (10 мас. % ДЖК + 5 мас. % ТЭА)
15	МС-52	43,4	8,3	28,3	20 (13,5 мас. % ДЖК + 6,5 мас. % ТЭА)

Таблица 4

## Рецептуры модельных составов типа ЗГВ-103

Номер п/п	Наименование образца	Парафин Т-1, мас. %	ПВ-200, мас. %	«Romonta», мас. %	Церезин, мас. %	Модифицированная канифоль, мас. %
16	ЗГВ-103К	35	7	28	15	15 СЖК
17	ЗГВ-103КЭА	35	7	28	15	15 (образец 1)
18	ЗГВ-103КДЭА	35	7	28	15	15 (образец 2)
19	ЗГВ-103КТЭА (базовый)	35	7	28	15	15 (образец 3)
20	ЗГВ-103Д	35	7	28	15	15 ДЖК
21	ЗГВ-103ДЭА	35	7	28	15	15 (образец 4)
22	ЗГВ-103ДДЭА	35	7	28	15	15 (образец 5)
23	ЗГВ-103ДТЭА	35	7	28	15	15 (образец 6)
24	ЗГВ-103ПФ	35	7	28	15	15 ПФСЖК
25	ЗГВ-103ПФЭА	35	7	28	15	15 (образец 7)
26	ЗГВ-103ПФДЭА	35	7	28	15	15 (образец 8)
27	ЗГВ-103ПФТЭА	35	7	28	15	15 (образец 9)
28	МС-53	35	7	28	15	15 ДЖК <sub>573</sub>
29	МС-54	35	7	28	15	15 ДЖК <sub>574</sub>

Примечание: ДЖК<sub>573</sub> – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии 0,1% I<sub>2</sub>; ДЖК<sub>574</sub> – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии 0,25% I<sub>2</sub>.

Вторая серия композиций содержит в своем составе ДЖК. Как показал эксперимент, модификация ДЖК ДЭА обеспечила получение оптимальных значений следующих показателей: ПТР – 2,24 г/10 мин, удельная ударная вязкость – 1256 кг · см/см<sup>2</sup>, линейная усадка – 1,3% (регулируется технологическими приемами, например уменьшением скорости охлаждения композиции), предел прочности при разрыве – 3,67 МПа, напряжение при изгибе – 5,67 МПа. Увеличение молекулярной массы модификатора с 61,08 у ЭА до 105,14 у ДЭА способствует снижению ПТР образца, а затем восстановлению прежнего значения показателя в случае ТЭА, имеющего молекулярную массу 149,19. Удельная ударная вязкость

композиций практически не изменяется, предел прочности при разрыве уменьшается на 40% в случае использования ТЭА, при этом напряжение при изгибе также уменьшается на 42,5%.

Третья серия композиций содержит в своем составе ПФСЖК.

Сравнение свойств МС показало предпочтительное использование в качестве химического модификатора ПФСЖК ДЭА и ТЭА. Композиции № 11 и 12 имеют низкую усадку (менее 1%), высокие значения напряжения при изгибе (7,24 и 6,08 МПа соответственно). Образец № 11 несколько уступает МС № 12 по вязкостным характеристикам (ПТР 0,46 и 0,64 г/10 мин соответственно).

Комплекс эксплуатационных свойств МС типа ЗГВ-101

Номер серии	Номер п/п	Наименование образца	ПТР, г/10мин	Удельная ударная вязкость, $a$ , кг · м/см <sup>2</sup>	Усадка, $У$ , %	Температура каплепадения, $T_k$ , °С	Предел текучести, $\sigma_T$ , МПа	Предел прочности, $\sigma_p$ , МПа	Напряжение при изгибе, $\sigma_{из}$ , МПа
1	1	ЗГВ-101К	4,64	990	0,87–1,05	93	3,92	3,92	8,39
	2	ЗГВ-101ЭА	0,39	1188	1,05–1,17	92	4,79	4,79	8,98
	3	ЗГВ-101ДЭА	0,34	1180	1,11–1,36	88,0–88,5	4,49	4,29	6,72
	4	ЗГВ-101ТЭА	3,12	1063	0,86–1,24	88–89	3,46	3,46	5,47
2	5	МС-Д	2,84	1041	1,3–1,79	88,5	4,86	4,86	8,46
	6	МС-42ЭА	1,7	1061	1,11–1,55	87,5	3,50	3,87	7,09
	7	МС-44ДЭА	2,24	1256	1,3–1,92	91	3,70	3,67	5,67
	8	МС-41ТЭА	2,92	1007	0,93–1,67	87,5–88,0	3,57	2,89	4,87
3	9	МС-ПФ	0,44	956	0,68–1,11	86,5–87,0	4,33	3,05	4,14
	10	МС-45ЭА	0,56	1134	1,32	89–90	3,61	2,66	6,06
	11	МС-46ДЭА	0,46	998	0,99–1,57	88–90	3,75	3,75	7,24
	12	МС-47ТЭА	0,64	1025	0,87	89	3,61	2,81	6,08
4	13	МС-50	0,54	804	2,023	94,0–94,5	3,30	3,30	1,56
	14	МС-51	0,5	729,3	1,821	87	2,05	2,24	2,25
	15	МС-52	0,52	436,3	1,59	86,0–86,5	2,51	2,51	2,42

Модификация ПФСЖК этаноламином приводит к увеличению ПТР на 18%, при этом удельная ударная вязкость образцов практически не изменяется. Предел прочности при разрыве образцов МС данной серии изменяется в пределах  $\pm 18\%$ .

Увеличение содержания МКн в композициях № 13–15 приводит к снижению удельной ударной вязкости, линейной усадки и предела текучести расплава образцов МС. При этом значение напряжения при изгибе исследованных образцов МС увеличивается на 55%, однако по абсолютной величине оно существенно уступает аналогичному показателю образцов № 1–12 (табл. 5).

Использование ДЖК взамен СЖК увеличивает ПТР модельной композиции, при этом предел прочности при разрыве МС несколько возрастает. Корреляции по значениям удельной ударной вязкости и напряжению при изгибе в образцах каждой из лабораторных серий не обнаружено.

В табл. 6 приведены свойства МС, разработанных на основе базовой марки ЗГВ 103.

В первой серии композиций используется СЖК (табл. 4). Применение в качестве модификатора СЖК ЭА увеличивает напряжение при изгибе образцов МС на 23% (4,11 МПа). Модифицирование исходной композиции ДЭА и ТЭА не дает преимуществ перед аналогом. Увеличение молекулярной массы модификатора приводит к уменьшению прочностных свойств образцов МС в пределах 50%. Линейная усадка образцов превышает 2%.

Вторая серия композиций содержит в своем составе ДЖК. Увеличение напряжения при изгибе образцов МС на 34–59% наблюдается при моди-

фицировании ДЖК любым использованным алканоломином. Удельная ударная вязкость модифицированных образцов практически не изменяется. Использование в качестве модификатора композиции ЭА обеспечивает самые высокие значения напряжения при изгибе (4,0 МПа). По показателю линейной усадки предпочтительнее модификаторы ЭА (1,778%) и ТЭА (1,852%). Модификатор ТЭА ухудшает прочностные показатели образцов МС. В данной серии образцов наименьшее значение линейной усадки (1,596%) наблюдается у исходного образца.

Третья серия композиций содержит в своем составе канифоль, модифицированную ПФ. Удельная ударная вязкость образцов увеличивается от 26 до 92% с увеличением количества аминных групп алканоломинов. По величине предела прочности при разрыве и напряжения при изгибе в этой серии образцов предпочтение имеет модификатор ДЭА: 2,85 и 4,44 МПа соответственно. В данной серии образцов линейная усадка превышает 1,5%. Наиболее высокое значение показателя удельной ударной вязкости имеет образец, модифицированный ТЭА – 368,94 МПа.

При сравнении серий образцов между собой по прочностным свойствам можно отметить, что первая и вторая серии конкурентоспособны по показателям предела прочности при разрыве и напряжения при изгибе. Вторая серия образцов несколько уступает по значениям показателей удельной ударной вязкости образцам первой серии. Образцы третьей серии имеют соизмеримые значения показателей линейной усадки и напряжения при изгибе с образцами первых двух серий.

Таблица 6

## Комплекс эксплуатационных свойств МС типа ЗГВ-103

Номер серии	Номер п/п	Наименование рецептуры	Удельная ударная вязкость, $a$ , кг · см/см <sup>2</sup>	Усадка, $У$ , %	Температура каплепадения, $T_k$ , °С	Предел текучести, $\sigma_T$ , МПа	Предел прочности, $\sigma_B$ , МПа	Напряжение при изгибе, $\sigma_{из}$ , МПа
1	1	ЗГВ-103К	695	1,721	78–79	4,20	4,18	3,34
	2	ЗГВ-103КЭА	607,9	1,8156	86,5–87,0	3,94	3,94	4,11
	3	ЗГВ-103КДЭА	504,45	2,976	88,0–88,5	2,61	2,44	2,96
	4	ЗГВ-103КТЭА	591,4	2,0128	90,0–90,5	1,80	1,19	1,93
2	5	ЗГВ-103Д	460,85	1,596	86,5–86,0	3,85	3,63	2,52
	6	ЗГВ-103ДЭА	470,8	1,778	90,5–91,0	3,27	2,49	4,00
	7	ЗГВ-103ДДЭА	479,0	2,496	86,0–86,5	3,26	3,26	3,66
	8	ЗГВ-103ДТЭА	437,4	1,852	86	1,63	1,43	3,11
3	9	ЗГВ-103ПФ	191,419	1,467	87	2,01	1,79	5,84
	10	ЗГВ-103ПФЭА	282,97	1,4345	87,5–88,0	2,38	1,89	3,21
	11	ЗГВ-103ПФДЭА	241,01	1,669	86,5–87,0	2,90	2,85	4,44
	12	ЗГВ-103ПФТЭА	368,94	1,742	86,5–87,0	2,34	1,78	2,74
4	13	МС-53	296,6	2,0375	94	2,23	1,60	1,95
	14	МС-54	374,5	2,204	98	2,06	2,11	2,79

Способы получения ДЖК как ингредиента модельных композиций существенно влияют на показатели прочностных свойств разработанных МС. Так, увеличение содержания катализатора при синтезе диспропорционированной канифоли в 2,5 раза способствует увеличению предела прочности при разрыве, напряжения при изгибе и ударной вязкости композиций. Однако следует учитывать, что образцы № 13 и 14 имеют линейную усадку более 2%.

**Заключение.** Проведенная химическая модификация канифоли – важнейшего компонента МС для точного литья – позволила создать составы, превосходящие по ряду свойств базовые МС марок ЗГВ-101 и ЗГВ-103.

Сравнительная оценка комплекса эксплуатационных свойств 27 новых и 2 базовых МС позволила надежно определить лучшие из них: ЗГВ-101ЭА; ЗГВ-101ДЭА; МС-44ДЭА; МС-46ДЭА; МС-47ТЭА; ЗГВ-103КЭА; ЗГВ-103ДЭА; ЗГВ-103ПФДЭА; ЗГВ-103ПФТЭА.

При отработке рецептур МС следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей рецептуры, как ДЖК и ПФСЖК.

Наработанные образцы МС переданы для расширенных испытаний в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

### Литература

1. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 106–118.
2. Составы модельные: ТУ РБ 00203358.003-98. – Введ. 19.05.2000. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 2000. – 10 с.
3. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного произ-

водства: практическое руководство для работников химических лабораторий и отделов технического контроля / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 192 с.

4. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Ключев [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. – 2009. – № 3. – С. 15–19.

5. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции модифицированной параформом канифоли и ее производных / А. Ю. Ключев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 8. – С. 1329–1333.

6. Справочник химика: в 6 т. / Б. П. Никольский [и др.]; под ред. Б. П. Никольского. – 2 изд. – Л.: М.: Химия, 1964. – Т. 2. – 1168 с.

7. Парафины нефтяные твердые. Технические условия: ГОСТ 23683–89. – Введ. 01.01.1991. – М.: Стандартиформ, 1991. – 14 с.

8. Церезин. Технические условия: ГОСТ 2488-79. – Введ. 01.01.81. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 6 с.

9. Воск полиэтиленовый ПВ-200: ТУ РБ 300041455.024-2002. – Введ. 01.05.02. – Новополоцк: ОАО «Полимир», 2002. – 11 с.

10. Буроугольный воск «Romonta»: DIN 55350-18-4.2.2 // Немецкий институт по стандартизации [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://din.de>. – Дата доступа: 02.07.2012.

11. Канифоль сосновая. Технические условия: ГОСТ 19113–84. – Введ. 01.01.86. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 8 с.

12. Исследовать комплекс эксплуатационных свойств модельных составов для точного литья и провести обоснование их оптимальной рецептуры: отчет о НИР (заключ.) / Бел. гос. технол. ун-т; рук. темы Н. Р. Прокопчук. – Минск, 2010. – 38 с. – № ГР 20090179.

Поступила 22.03.2013

УДК 667.621.3

**Н. П. Суховило**, ассистент (ПГУ);  
**С. М. Ткачѳв**, кандидат технических наук, доцент (ПГУ)

### ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

В статье приведен ход математических преобразований известных фундаментальных зависимостей и методический подход к оценке энергии межмолекулярных взаимодействий агрегатов смолисто-асфальтеновых частиц различных масштабных уровней, в основе которого лежат данные по вискозиметрии модельных растворов смолисто-асфальтеновых веществ в ароматических углеводородах (в частности, в  $\alpha$ -метилнафталине). Приведены результаты расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий в смолисто-асфальтеновых комплексах.

The article presents the route of mathematical changes of certain fundamental dependents and systematic approach to energy evaluation of intermolecular interaction of aggregates of resinous and asphaltene particles of different scale levels, in the basis of that are data on viscosimetry of model solutions of resinous and asphaltene substances in aromatic hydrocarbons (in particular, in  $\alpha$ -methyl-naphthalene). There are results of energy calculations of intermolecular interactions in resinous and asphaltene complexes.

**Введение.** Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) – это один из основных компонентов нефти и нефтяных остатков. От их концентрации и строения в значительной степени зависят свойства нефтяной системы. Вопросам изучения структуры нефтяных остатков посвящено много работ. Специалисты хорошо знают труды А. С. Колбановской, Т. Ф. Йена, З. И. Сюняева, Ф. Г. Унгера, Д. В. Куликова и многих других. Не вдаваясь в различия точек зрения специалистов на структуру САВ, можно выделить общее. Смолисто-асфальтеновые вещества при росте их концентрации в нефтяной системе формируют вначале первичные дисперсные образования, которые в дальнейшем подвергаются агрегации. При этом появляются структуры, имеющие более высокий масштабный уровень [1–5]. Нами в ранее опубликованных работах [6–8] высказана гипотеза о многоуровневом торообразном характере дисперсных образований смолисто-асфальтеновых комплексов. Согласно этой модели, при умеренной кислотности или основности системы молекулы асфальтенов в нефти, нефтяных остатках и битумах ассоциируются с образованием первичных коллоидных частиц, имеющих строение аналогичное строению сферической обратной мицеллы. В некоторых случаях такая мицелла может перестраиваться в мицеллу Хартли. С увеличением концентрации САВ в системе мицелла приобретает вид стержня либо везикулы. При определенных условиях «стержни» или везикулы могут подвергаться ассоциации с образованием супермалых торов. При агрегации супермалых торов формируются малые торы, которые, в свою очередь, объединяются в средние торы, а средние – в большие. Если в асфальтеносодержащих системах отсутствуют

существенные ограничения по диффузии, то большие торы подвергаются дальнейшей агрегации, в результате которой образуются гофры.

Для формирования и дальнейшего существования дисперсные частицы САВ на каждом масштабном уровне должны взаимодействовать между собой. Анализ литературных источников не позволил выявить достаточно надежных инструментальных методов оценки энергии межмолекулярных взаимодействий в асфальтено-содержащих системах. В связи с этим целью данной работы явилось обоснование научного подхода к оценке энергии межмолекулярных взаимодействий в дисперсных образованиях САВ.

**Основная часть.** Наличие межмолекулярных взаимодействий оказывает влияние на свойства нефтяных систем. В частности, от энергии межмолекулярных взаимодействий зависит вязкость, или сопротивляемость системы течению.

Связь между вязкостью и концентрацией дисперсной фазы для систем с жидкой дисперсионной средой и твердыми дисперсными частицами описывает уравнение Эйнштейна:

$$\eta_{\Sigma} = \eta_0 (1 + \alpha\phi), \quad (1)$$

где  $\eta_{\Sigma}$  и  $\eta_0$  – динамическая вязкость системы и растворителя, Па · с;  $\alpha$  – коэффициент, равный 2,5 для случая, когда дисперсная частица имеет форму шара [9];  $\phi$  – объемная доля дисперсной фазы.

В соответствии с формулой (1) вязкость системы должна изменяться линейно при увеличении содержания дисперсной фазы. Данная зависимость была выведена исходя из чисто гидродинамических представлений и выполняется в случае небольшой концентрации дисперсной



фазы и при отсутствии взаимодействия между дисперсными частицами.

На вязкость реальных систем кроме вязкости дисперсионной среды и концентрации дисперсной фазы оказывают влияние степень анизотричности частиц дисперсной фазы, наличие взаимодействия между дисперсными частицами и другие факторы.

С помощью относительно не сложных математических операций можно доказать, что если дисперсная частица, состоящая из множества молекул, имеет форму тора или сфероида, то при равных со сферической формой объемных долей диспергируемого вещества коэффициент  $\alpha$  возрастает до 8,0–9,0. То есть объем пространства, занимаемый вращающимся тором, образованным таким же количеством дисперсной фазы, примерно в 3,2–3,6 раза больше, чем объем шара.

Таким образом, в соответствии с предположениями о многоуровневом торообразном характере дисперсных образований смолисто-асфальтеновых комплексов, присутствующих в нефтяных остатках и битумах, в формуле Эйнштейна в этом случае можно принимать коэффициент  $\alpha$  равным 8,5.

С другой стороны, вязкость системы связана с энергией активации вязкого течения (энергией, которую необходимо затратить для перемещения слоев жидкости друг относительно друга). Данная величина позволяет количественно оценить влияние структурообразования на вязкое течение жидкости и может быть использована в качестве оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в системе.

Энергию активации вязкого течения можно найти из следующего уравнения, описывающего зависимость вязкости от температуры [10]:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{\Delta W}{RT}} = \frac{h \cdot N_A \cdot \rho}{M} \cdot e^{\frac{\Delta W}{RT}}, \quad (2)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость системы, Па · с;  $A$  – константа;  $\Delta W$  – свободная энергия активации вязкого течения, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $h$  – постоянная Планка, Дж · с;  $N_A$  – постоянная Авогадро, 1/моль;  $\rho$  – плотность системы, кг/м<sup>3</sup>;  $M$  – средняя молярная масса дисперсной системы, кг/моль.

Если процессы образования и разрыва связей между асфальтеновыми частицами рассматривать в качестве основного фактора, который определяет отличие вязкости реального раствора асфальтенов от вязкости системы, подчиняющейся уравнению Эйнштейна, то энергию взаимодействия между асфальтеновыми агрегатами можно определить следующим образом.

Запишем уравнение (2) для вязкости раствора асфальтенов, определенной экспериментально:

$$\eta = \frac{h \cdot N_A \cdot \rho}{M} \cdot e^{\frac{\Delta W}{RT}}, \quad (3)$$

и для вязкости, рассчитанной по формуле Эйнштейна:

$$\eta_{\text{Э}} = \frac{h \cdot N_A \cdot \rho_{\text{Э}}}{M} \cdot e^{\frac{\Delta W_{\text{Э}}}{RT}}. \quad (4)$$

Разделив уравнение (3) на уравнение (4), получим следующее выражение:

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{Э}}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{Э}}} \cdot e^{\frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{RT}}. \quad (5)$$

Учитывая, что отношение динамической вязкости к плотности системы равно кинематической вязкости, запишем уравнение (5) в следующем виде:

$$\frac{\nu}{\nu_{\text{Э}}} = e^{\frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{RT}}, \quad (6)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора асфальтенов, определенная экспериментально, м<sup>2</sup>/с;  $\nu_{\text{Э}}$  – кинематическая вязкость раствора асфальтенов, рассчитанная по формуле Эйнштейна, м<sup>2</sup>/с.

Прологарифмируем обе части уравнения (6):

$$\ln\left(\frac{\nu}{\nu_{\text{Э}}}\right) = \frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{RT}, \quad (7)$$

выразим из уравнения (7) разность энергий активации и разделим ее на массовую долю асфальтенов в растворе ( $x$ ):

$$\frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{x} = \frac{RT}{x} \ln\left(\frac{\nu}{\nu_{\text{Э}}}\right) \quad (8)$$

Обозначим отношение разности энергий активации вязкого течения к массовой доле через  $E$ . Тогда, учитывая уравнение Эйнштейна, выражение (8) можно представить следующим образом:

$$E = \frac{RT}{x} \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0(1 + \alpha\phi)}\right), \quad (9)$$

где  $\nu_0$  – кинематическая вязкость растворителя, м<sup>2</sup>/с.

Величину  $E$ , рассчитанную по формуле (9), предлагается использовать в качестве оценки энергии взаимодействия между асфальтеновыми агрегатами низшего иерархического уровня в составе структурного образования более высокого уровня.

Для этих целей был проведен ряд экспериментов по определению вязкости растворов САВ в  $\alpha$ -метилнафталине.

Выбор данного растворителя обусловлен его низкой летучестью, в результате чего концентрация растворов САВ в процессе проведения исследований практически не изменяется.

САВ были выделены из дорожного битума марки БНД 90/130 путем его деасфальтизации петролейным эфиром.

Каждая проба готовилась за 24 ч перед измерением вязкости путем растворения навески САВ в  $\alpha$ -метилнафталине при температуре 80°C. В данной работе приведены результаты исследований для растворов с концентрацией САВ в интервале от 0,01 до 1,00 мас. %.

Для удобства сопоставления результатов при их анализе использовали величину отношения вязкости раствора ( $\nu$ ) САВ к вязкости растворителя ( $\nu_0$ ) при соответствующей температуре.

Как показали результаты экспериментов, зависимость относительной вязкости растворов САВ от их концентрации носит сложный полиэкстремальный характер. Причем в области малых концентраций (до 0,1 мас. %) относительная вязкость растворов САВ при температуре 20°C имеет значение ниже единицы, т. е. вязкость раствора меньше вязкости растворителя. Для объяснения данного экспериментально установленного факта было сделано предположение о том, что при низких температурах молекулы растворителя находятся в ассоциированном состоянии. Введение в него небольших количеств САВ вызывает, подобно действию некоторых поверхностно-активных веществ, разрушение данных ассоциатов, в результате чего вязкость раствора САВ имеет меньшие значения по сравнению с вязкостью чистого растворителя.

На рис. 1 показано изменение кинематической вязкости  $\alpha$ -метилнафталина (кривая 1) и 0,01%-ного раствора САВ (кривая 2) в зависимости от температуры. Как видно из него, вплоть до температуры 60°C вязкость растворителя превышает вязкость раствора. Причем чем ниже температура определения, тем значительнее разница. Особо следует подчеркнуть, что при температуре 20°C вязкость 0,01%-ного раствора САВ составляет около 0,96 вязкости растворителя ( $\alpha$ -метилнафталина). Из представленных результатов (рис. 1) можно сделать еще один вывод, что при температурах выше 70°C молекулы  $\alpha$ -метилнафталина находятся уже в неассоциированном состоянии. Этим фактом объясняется выбор максимальной температуры исследований – 80°C. При такой температуре ассоциация молекул растворителя не будет искажать результаты расчетов энергии межмолекулярного взаимодействия.

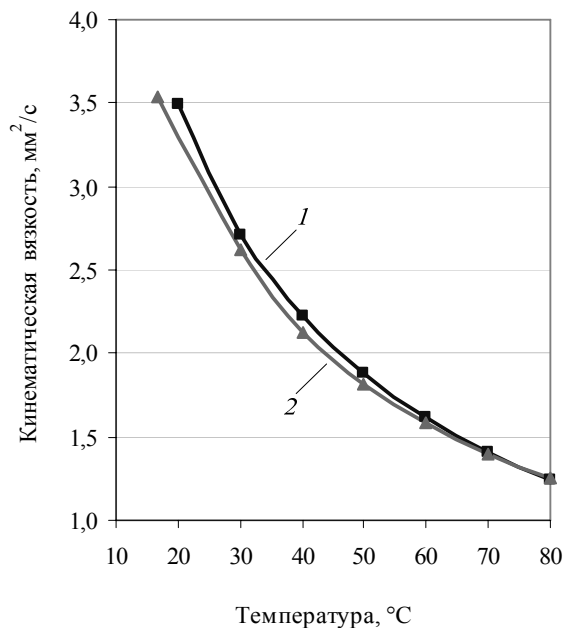


Рис. 1. Изменение кинематической вязкости  $\alpha$ -метилнафталина (1) и 0,01%-ного раствора САВ (2) в зависимости от температуры

На рис. 2 приведено изменение относительной вязкости растворов САВ от их концентрации в интервале от 0,01 до 1,00 мас. % при температуре 80°C. На представленном графике можно выделить четыре явных пика. Первый из них (кривая 1, концентрация 0,02 мас. %), по-видимому, объясняется образованием сферических мицелл САВ. По сути, это критическая концентрация мицеллообразования. По мере роста концентрации САВ сферические мицеллы переходят в более сложные формы – везикулы или стержни. Этому процессу соответствует второй пик на кривой 1 (рис. 2, концентрация 0,07 мас. %). При большем количестве САВ в растворе везикулы (или стержни) формируют агрегаты более высокого уровня (третий пик, концентрация 0,3–0,4 мас. %). В соответствии с ранее принятыми обозначениями [6, 8] назовем их супермалыми торами. Они, в свою очередь, образуют малые торы (рис. 2, четвертый пик – концентрация 0,8–0,9 мас. %).

Для проведения расчетов на рис. 2 построена прямая 2, описывающая изменение вязкости раствора в соответствии с формулой Эйнштейна при значении коэффициента  $\alpha$ , равном 8,5.

Используя приведенные на рис. 2 данные, можно по формуле (9) рассчитать энергию межмолекулярных взаимодействий для агрегатов САВ различных уровней.

В случае расчета энергии межмолекулярных взаимодействий при использовании растворителя, молекулы которого находятся в ассоциированном состоянии, необходимо в ход вычислений внести некоторую коррекцию.

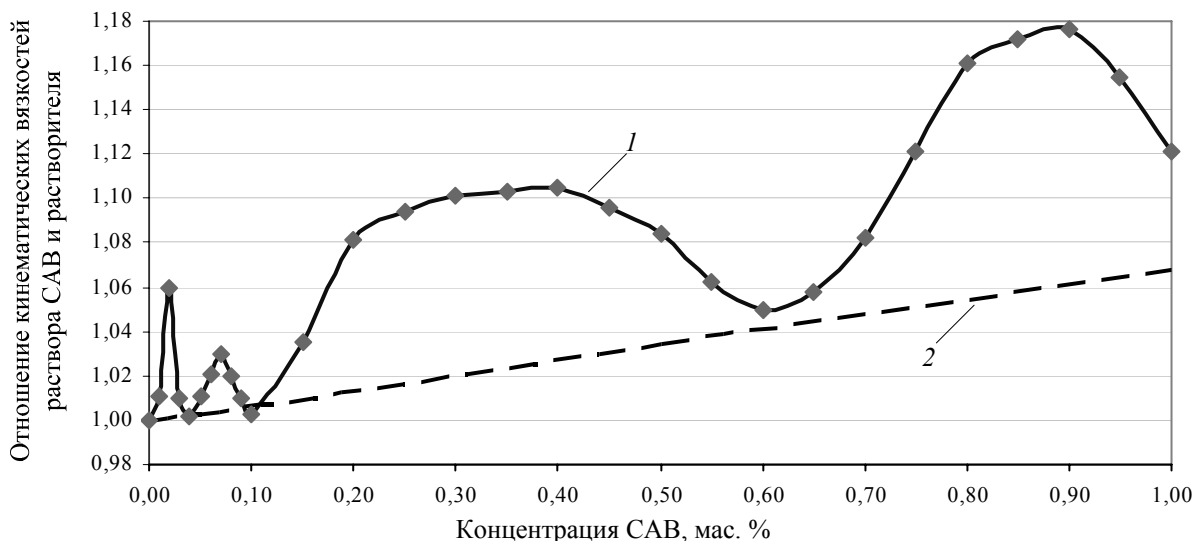


Рис. 2. Изменение в зависимости от концентрации САВ относительной вязкости растворов при температуре 80°C (1) и величин, вычисленных по формуле Эйнштейна (2)

На рис. 3 приведены данные по изменению относительной вязкости растворов САВ от их концентрации в интервале от 0,01 до 1,00 мас. % при температуре 20°C. Как видно из него, большинство экспериментально полученных точек (кривая 1) лежат ниже прямой 2, соответствующей изменению вязкости раствора по формуле Эйнштейна. Это, на наш взгляд, связано с ассоциацией молекул растворителя ( $\alpha$ -метилнафталина) в данных условиях. Перенесем параллельно прямую 2 до пересечения ее с осью ординат при значении относительной вязкости 0,96 (прямая 3, рис. 3). Как было показано ранее, при температуре 20°C вязкость 0,01%-ного раствора САВ

составляет 0,96 от вязкости растворителя. В этом случае результаты расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий для агрегатов САВ различных уровней при 20°C, проведенных с использованием формулы (9), дают удовлетворительную сходимость с результатами, полученными по данным рис. 2.

Необходимость проведения расчетов с использованием более низких температур может быть обусловлена тем, что при повышении температуры ряд структур с небольшими энергиями межмолекулярного взаимодействия не имеют возможности сформироваться вследствие теплового броуновского движения частиц.

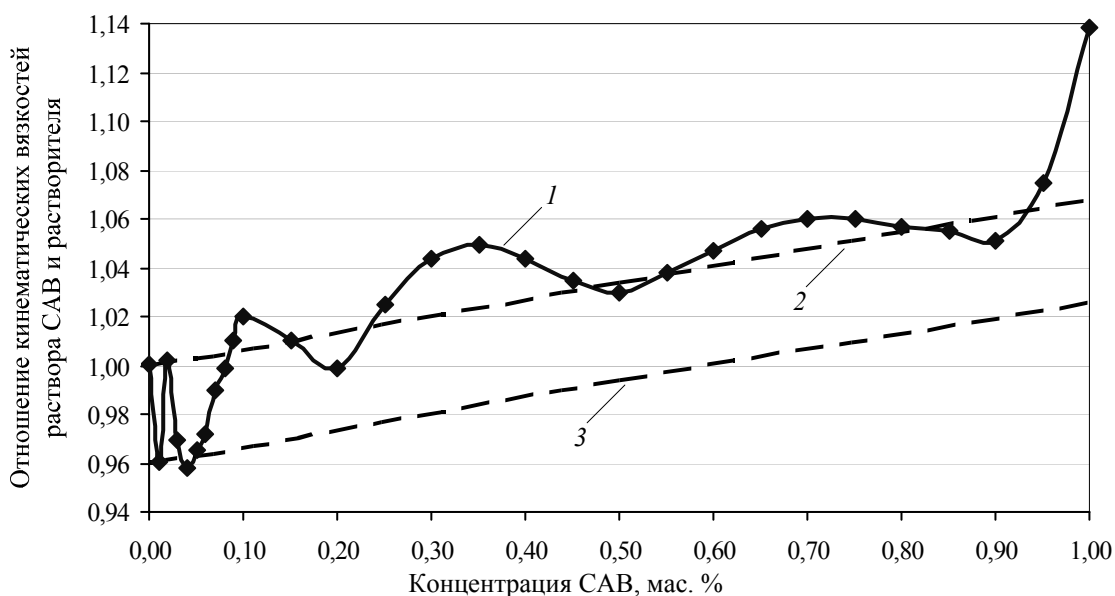


Рис. 3. Изменение в зависимости от концентрации САВ относительной вязкости растворов при температуре 20°C (1), а также величин, вычисленных по формуле Эйнштейна (2) и скорректированных с учетом ассоциации молекул растворителя (3)

Рассчитанные по предлагаемой методике энергии взаимодействия, характерные для ряда надмолекулярных образований САВ различных масштабных уровней их агрегирования, представлены в таблице.

**Значения энергии  
межмолекулярного взаимодействия ряда  
надмолекулярных образований САВ**

Наименование структуры	Энергия, кДж/моль
Сферические мицеллы	500–850
Мицеллы в виде стержней или везикул	100–150
Супермалые торы	45–55
Малые торы	20–35

Следует особо обратить внимание на то, что энергия межмолекулярного взаимодействия, вычисленная для сферических мицелл САВ (первичные дисперсные образования), превосходит энергию, присущую резонансным, диполь-дипольным взаимодействиям и даже энергию ковалентной связи, что подтверждается результатами исследований, опубликованными другими специалистами [4]. Это может свидетельствовать о том, что в общую энергетическую составляющую, по-видимому, вносят вклад, помимо всех остальных, и взаимодействия между парамагнитными центрами САВ, наличие которых неоднократно доказывалось Ф. Г. Унгером и представителями его научной школы [11]. Скорее всего, формирование торообразных самоподобных частиц на различных масштабных уровнях происходит самопроизвольно. Движущей силой самоорганизации дисперсных частиц САВ на каждом этапе их агрегации является, вероятно, образование структур, которым соответствует наименьшая внутренняя энергия.

**Заключение.** Таким образом, используя результаты исследования вязкости растворов САВ в  $\alpha$ -метилнафталине, а также путем осуществления ряда математических преобразований известных фундаментальных зависимостей, удалось экспериментально оценить энергию межмолекулярных взаимодействий в дисперсных образованиях САВ на различных масштабных уровнях их агрегирования.

### Литература

1. Колбановская, А. С. Пути направленного структурообразования дорожных битумов / А. С. Колбановская // Сб. науч. тр. / Всесоюз-

ный дорожный НИИ. – М., 1971. – Вып. 49: Структурообразование, методы испытаний и улучшение технологии получения битумов. Труды союздорнии. – С. 21–29.

2. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

3. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. РАН, 1995. – 192 с.

4. Куликов, Д. В. Физическая природа разрушения / Д. В. Куликов, Н. В. Мекалова, М. М. Закирничная; под общ. ред. проф. И. Р. Кузеева. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1999. – 240 с.

5. Mullins, O. C. Structures and dynamics of asphaltene / O. C. Mullins, E. Y. Sheu. – New York: Plenum Press, 1998. – 438 p.

6. Ткачѳв, С. М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов / С. М. Ткачѳв // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 4. – С. 150–156.

7. Суховило, Н. П. Влияние способа получения на мезоструктуру нефтяных битумов / Н. П. Суховило, С. М. Ткачѳв, Н. В. Ощепкова // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 10. – С. 164–169.

8. Ткачѳв, С. М. Самоорганизация надмолекулярных структур смолисто-асфальтеновых веществ / С. М. Ткачѳв // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Прикладные науки. Промышленность. – 2007. – № 8. – С. 2–14.

9. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

10. Сафиева, Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р. З. Сафиева. – М.: Химия, 1998. – 448 с.

11. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах / Ф. Г. Унгер [и др.] // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов: сб. науч. ст. / АН СССР, Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева; под ред. Г. Д. Гальперна. – М.: Наука, 1985. – С. 181–197.

Поступила 26.02.2013

УДК 665.637.8

**А. О. Шрубок**, аспирант (БГТУ);  
**Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**Т. Н. Пасько**, студент (БГТУ)

### МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ

Изучено влияние модификатора нефтяного гудрона – высокодисперсной углеродсодержащей добавки – на скорость процесса окисления и качество получаемых окисленных битумов. Установлены зависимости температуры размягчения полученных битумов от продолжительности окисления. Определены пенетрация и индекс пенетрации окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья. Определены релаксационные характеристики окисленных битумов: установлены зависимости времени релаксации и ширины температурного интервала от продолжительности процесса окисления. Установлено, что скорость процесса получения окисленных битумов растет с увеличением количества введенного модификатора за счет сокращения индукционного периода.

The effect of modification of tar by highly carbonaceous additives on the rate of the oxidation process and the quality of oxidized bitumen has been studied. The dependences of the softening temperature of bitumen from the oxidation time have been obtained. Penetration, penetration index of oxidized bitumen modified with highly carbonaceous additives tar fractions have been determined. The relaxation characteristics of oxidized bitumen: dependences of the relaxation time and the width of the temperature range of the duration of the process of oxidation have been obtained. Established that the rate of the process of obtaining oxidized bitumen increases with the number entered modifier by reducing the induction period.

**Введение.** Наиболее острой проблемой при производстве окисленных битумов на постсоветском пространстве является проблема соответствия готовой продукции требованиям потребителя, связанная, в первую очередь, с низким качеством используемого сырья в процессе производства битумов. В последнее десятилетие уровень развития мировой науки и технологии характеризуется разработкой эффективных способов воздействия на макросвойства системы за счет изменения свойств на микроуровне [1]. Данный принцип применим и к нефтяным системам и реализуется, в основном, за счет использования модификаторов, воздействующих на коллоидные и структурные свойства нефтяных систем [2]. Кроме того, применение модификаторов позволяет снизить материальные затраты на производство качественной продукции без существенных и дорогостоящих изменений в технологии производства.

Как известно [3], на физико-химические свойства нефтяной дисперсной системы можно воздействовать за счет изменения соотношения структурных компонентов, входящих в ее состав. Наиболее простым способом изменения соотношения «дисперсионная среда : дисперсная фаза» является введение в нефтяную дисперсную систему компонентов, составляющих одну из этих фаз. Из литературных источников известно [4], что введение твердой фазы способствует образованию в системе дополнительной собственной фазы, отличающейся наличием четкой границы раздела с другими составляющими системы, а

также реакционной инертностью по отношению к этим составляющим. Однако несмотря на существующие предпосылки для исследований в данной области, в настоящее время вопрос применения твердых углеродсодержащих добавок в нефтяные системы остается открытым. В связи с этим целью нашей работы состояла в исследовании влияния высокодисперсной углеродсодержащей добавки как модификатора нефтяного гудрона, используемого как сырье в процессе получения окисленных битумов, на процесс окисления и на коллоидно-структурные свойства получаемых из него окисленных битумов.

**Основная часть.** В качестве сырья процесса окисления использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк) (табл. 1). В качестве модификатора была исследована алмазосодержащая шихта производства НПО «СИНТА» (г. Минск). Известно, что алмазная шихта взаимодействует с жидкофазными окислителями при повышенных температурах 150–300°C [5], что может применяться в качестве модификаторов в процессе окисления гудронов, протекающего при 210–280°C. Алмазосодержащая шихта представляет собой порошок черного цвета с насыпной плотностью 0,04–0,15 кг/м<sup>3</sup> (пикнометрическая плотность 2,6–2,7 кг/м<sup>3</sup>) и площадью удельной поверхности 350–450 м<sup>2</sup>/г. В состав алмазосодержащей шихты кроме нанозалмазов входят графитоподобные структуры, аморфный углерод, примеси металлов и их соединений. Элементный состав исследуемой алмазной шихты представлен в табл. 2.

Таблица 1  
Свойства исходного сырья – нефтяного гудрона (ОАО «Нафтан»)

Показатель	Значение
Относительная плотность, $\rho_{20}^{20}$	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

Таблица 2  
Элементный состав алмазосодержащей шихты

Элемент	Содержание элемента, мас. %
Углерод	89,99
Кислород	7,92
Кремний	0,02
Хлор	0,13
Кальций	0,11
Железо	0,09
Медь	1,74

Микрофотография исследуемой алмазной шихты представлена на рис. 1.

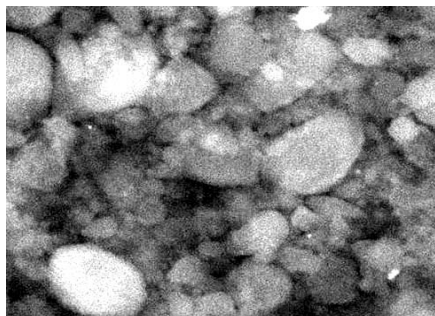


Рис. 1. Микрофотография алмазосодержащей шихты

Для улучшения распределения нанодобавки в сырье предварительно готовили 10%-ную суспензию алмазосодержащей шихты в дизельной фракции, которую затем вводили в подогретый до 60°С нефтяной гудрон при перемешивании. Эффективность распределения модификатора в объеме нефтяного гудрона достигалась за счет барботирования воздухом в процессе окисления [2]. Окисление полученной сырьевой смеси проводили в лабораторном реакторе периодического действия при температуре 245°С, расходе воздуха 1400 мл/мин, продолжительности окисления 8 ч.

Зависимости температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления

при использовании немодифицированного сырья и сырья, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. %, представлены на рис. 2.

Для установления вклада дизельного топлива в процесс окисления было проведено окисление нефтяного гудрона, содержащего эквивалентное вводимой суспензии количество дизельного топлива (рис. 2, кривая 2). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что введение дизельного топлива в сырьевую смесь в малых количествах не оказывает влияния на скорость протекания процесса окисления.

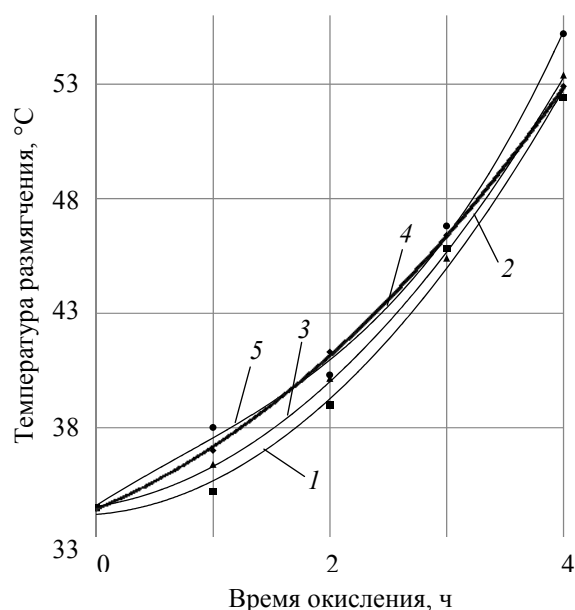


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления: 1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2 – окисленный битум из нефтяного гудрона с дизельным топливом; 3, 4, 5 – окисленный битум из гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. % в пересчете на шихту соответственно

Как видно, введение в гудрон в качестве модификатора высокодисперсной углеродсодержащей добавки позволяет интенсифицировать процесс окисления. Полученные зависимости носят сложный неоднозначный характер. По-видимому, это обусловлено разнонаправленным действием ультрадисперсной углеродсодержащей добавки: с одной стороны, за счет образования дополнительной фазы, не вступающей в реакцию с компонентами нефтяной дисперсной системы, а с другой стороны, за счет взаимодействия входящих в состав алмазосодержащей

шихты металлов переменной валентности, которые, как известно, могут выступать катализаторами жидкофазного окисления [2].

При введении модификатора до 0,15 мас. % наблюдается изменение вида и наклона кинетической кривой, что свидетельствует об изменении направленности протекания процесса окисления по сравнению с окислением немодифицированного сырья. В случае, когда количество модификатора в сырьевой смеси превышает 0,15 мас. %, характер кривой изменяется, что обусловлено, по-видимому, превалирующим действием образующейся новой ультрадисперсной фазы над действием металлов переменной валентности.

Одним из наиболее важных показателей пластичности и твердости нефтяных дорожных битумов, позволяющим оценить сопротивляемость дорожного вяжущего периодическим воздействиям напряжений сдвига, сжатия и перепада температур, 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, °C;  $\log P$  – логарифм пенетрации (по основанию 10) при 25°C (в единицах 0,1 мм).

На рис. 3 представлены зависимости пенетрации и индекса пенетрации окисленных битумов от количества введенного в нефтяной гудрон модификатора.

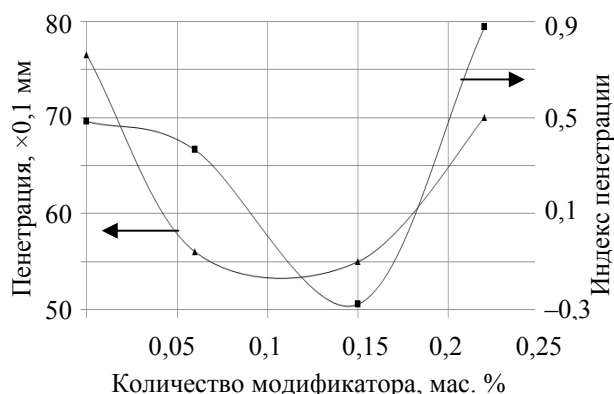


Рис. 3. Зависимость пенетрации и индекса пенетрации окисленных битумов от количества введенного модификатора

Согласно рис. 3, введение алмазосодержащей шихты до 0,15 мас. % в нефтяной гудрон

приводит к получению окисленных битумов с низкими значениями пенетрации и индекса пенетрации. Уменьшение индекса пенетрации свидетельствует об увеличении тепловой чувствительности полученных битумов, что характерно для битумов типа золь [3]. Следовательно, введение ультрадисперсного модификатора в сырье процесса окисления приводит к образованию более упорядоченной структуры нефтяного битума и, соответственно, более стабильной нефтяной дисперсной системы. Битумы, обладающие стабильной коллоидной системой, характеризуются большей долговечностью и сопротивлением к воздействиям больших нагрузок.

Увеличение пенетрации и индекса пенетрации при количестве модификатора 0,22 мас. % происходит из-за образования большого количества мелкодисперсных частиц, которые увеличивают подвижность данного битума. Полученные результаты можно объяснить возрастающим влиянием развитой поверхности вводимого модификатора на формирование структуры нефтяной системы битума, а также изменением соотношения скоростей реакций первичного и вторичного окисления, что влияет на компонентный состав и структурную организацию окисленного битума.

Стоит отметить, что полученные из модифицированного сырья битумы по физико-химическим свойствам соответствуют требованиям СТБ EN 12591 «Битумы дорожные. Технические требования и методы определения».

Для оценки коллоидной структурной организации полученных окисленных битумов были определены характеристики фазового перехода второго рода. Считают [6], что в области кинетических фазовых переходов второго рода (процессы размягчения – стеклования) и области вязкого течения изменение свойств высоковязких нефтяных систем имеет релаксационную природу и связано с перестройкой надмолекулярной структуры и изменением энергий межмолекулярных взаимодействий при изменении состава. Оценка времени релаксации и интервала температур размягчения нефтяной дисперсной системы под влиянием постоянной нагрузки осуществлялась на основе стандартного метода определения температуры размягчения битума по метода «Кольца и шара» (СТБ EN 1427). За время релаксации, согласно [2, 6], принимали время от начала образования видимого мениска на нижней грани кольца до момента прохождения им определенного расстояния в стандартном приборе для измерения температуры размягчения. Интервал температуры размягчения определялся от температуры образования видимого мениска на нижней грани кольца до температуры, соответствующей

моменту падения шарика. Ширина интервала и время релаксации фазового перехода 2-го рода определяются характером межмолекулярных взаимодействий между компонентами битума.

На рис. 4 представлена зависимость времени релаксации от продолжительности окисления.

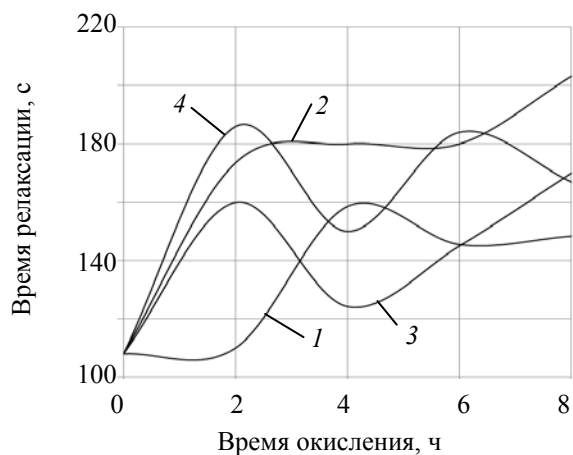


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от продолжительности окисления:

1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. % в пересчете на шихту соответственно

Время релаксации в пластической области не имеет четких корреляций с температурными характеристиками, но имеет схожий характер для исследуемых систем [3, 6]. Для битума, полученного из немодифицированного сырья, наблюдается индукционный период (до 2 ч окисления), время релаксации остается неизменным, после чего наблюдается максимум, соответствующий наиболее пластичному состоянию. Для битумов, полученных из модифицированного сырья, характерно сокращение индукционного периода и смещение максимума во времени. Зависимости ширины температурного интервала фазового перехода 2-го рода представлены на рис. 5 и носят схожий характер с зависимостями времени релаксации от продолжительности окисления.

Из литературных источников [3, 6] известно, что в нефтяных дисперсных системах возможны разнообразные процессы перестройки молекулярной структуры с энергиями от 30 до 1338 Дж/моль для фазового перехода второго рода. Наличие множества экстремальных точек на релаксационных зависимостях свидетельствует о процессах перестройки структурных образований в процессе окисления нефтяного сырья, при этом количество экстремальных точек и характер кривой одинаков для всех полученных

зависимостей, что свидетельствует о схожем протекании процесса окисления во всех исследуемых системах и не противоречит существующим представлениям о релаксационных зависимостях нефтяных дисперсных систем [2, 3, 6].

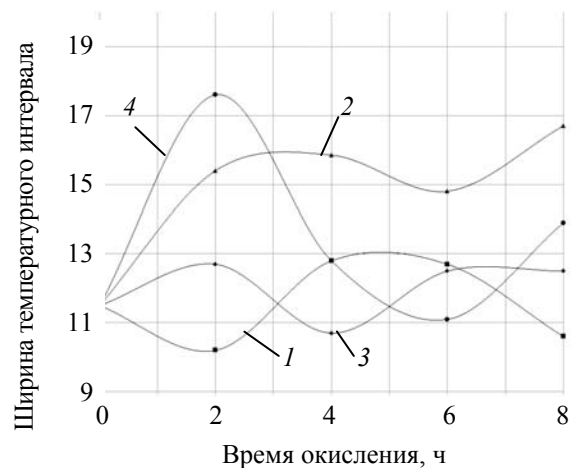


Рис. 5. Зависимость ширины температурного интервала от продолжительности окисления:

1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. % в пересчете на шихту соответственно

**Заключение.** Таким образом, выполненные исследования позволили установить, что применение алмазосодержащей шихты в качестве модификатора сырья оказывает каталитическое действие на процесс окисления, возрастающее с увеличением количества введенного модификатора. При этом получаемые окисленные битумы характеризуются более низкими значениями пенетрации ( $55-68 \times 0,1$  мм) и индекса пенетрации ( $-0,28-0,48$ ) по сравнению с битумами, полученными традиционным способом ( $77 \times 0,1$  мм и 0,88 соответственно), что, вероятно, свидетельствует о стабильной коллоидной системе.

На основании экспериментальных данных по релаксационным характеристикам окисленных битумов показано, что в процессе окисления нефтяного гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой, происходит сокращение индукционного периода (до 2 ч), а процесс окисления характеризуется разнообразием процессов перестройки надмолекулярных структур. 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. Структурная организация нефтяных дисперсных систем / И. З. Мухаметзянов [и др.] // Доклады академии наук РАН. – М., 2002. – Т. 387, № 3. – С. 353–356.
2. Поконова, Ю. В. Нефтяные битумы / Ю. В. Поконова. – СПб.: Синтез, 2005. – 154 с.
3. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
4. Туманян, И. Б. Возможные изменения структуры нефтяных остатков наполненных нанокремнеземом / И. Б. Туманян // Технология нефти и газа. – 2008. – № 2. – С. 25–26.
5. Еременко, А. Н. Химическая очистка и физико-химические свойства ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / А. Н. Еременко. – Кемерово, 2003. – 102 с.
6. Фазовые переходы, реологические и прочностные характеристики нефтеполимерных систем / С. В. Дезорцев [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 3 – С. 202–205.

*Поступила 27.02.2013*

УДК 678.1:541.68

**И. В. Шуляк**, аспирант (БГТУ);  
**Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**А. Н. Паськова**, студентка (БГТУ)

### ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Проведен комплексный анализ состояния макромолекул ПЭГ различной молекулярной массы в водных и водно-солевых растворах. Определены характеристические вязкости с использованием различных линейных экстраполяционных уравнений, температурные коэффициенты, константы, характеризующие межмолекулярное взаимодействие в данных системах. Показано влияние температуры и электролитов на термодинамические свойства в системах ПЭГ – вода и ПЭГ – водно-солевой раствор.

The complex analysis of a state of PEG macromolecules of various molecular weight in water and water-salt solutions is carried out. Temperature factors, the constants characterizing intermolecular interaction in these systems are defined. The intrinsic viscosity is defined with the use of the various linear extrapolation equations. Influence of temperature, and electrolytes on thermodynamic properties in PEG – water and PEG – water-salt solution systems is shown.

**Введение.** Свойства растворов полимеров обусловлены конфигурацией и конформационными особенностями макромолекул в растворителе. В настоящее время в основном применяются два метода определения размеров макромолекул – светорассеяние и вискозиметрия [1–3]. Однако ошибки, присущие методу светорассеяния, недопустимо велики при определении такого параметра, как температурный коэффициент. В основе вискозиметрического метода лежит уравнение Флори, согласно которому для определения среднеквадратичного расстояния между концами цепи необходимо определить характеристическую вязкость  $[\eta]$ . При определении величины  $[\eta]$  чаще всего используют уравнение Хаггинса [4–8]. Однако известно большое количество и других экстраполяционных зависимостей, позволяющих определить характеристическую вязкость [1, 10–14].

Цель данной работы состояла в том, чтобы установить, насколько сопоставимы значения  $[\eta]$ , определенные с помощью ряда линейных экстраполяционных зависимостей.

**Основная часть.** Согласно [1], связь между вязкостью раствора и концентрацией полимера определяется по следующему уравнению:

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 \cdot c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c + K_2 [\eta]^3 c^2 + \dots, \quad (1)$$

где  $\eta_2$  и  $\eta_1$  – вязкость раствора полимера и вязкость растворителя;  $c$  – концентрация раствора;  $K_1$  и  $K_2$  – константы.

Для оценки концентрационной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров предложено много линейных уравнений, но наиболее часто применяют следующие уравнения:

– уравнение Хаггинса [10]

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + K_h [\eta]^2 c; \quad (2)$$

– уравнение Шульца – Блашке [11]:

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + K_{SB} [\eta] \eta_{SP}; \quad (3)$$

– уравнение Мартина [12]:

$$\ln\left(\frac{\eta_{SP}}{c}\right) = \ln[\eta] + K_M [\eta] c; \quad (4)$$

– уравнение Кремера [13]:

$$\frac{\ln \eta_{RL}}{c} = [\eta] - K_K [\eta]^2 c; \quad (5)$$

– уравнение Аррениуса – Рохера [12]:

$$\frac{\ln \eta_{RL}}{c} = [\eta] + K_{AR} [\eta] \ln(\eta_{RL}); \quad (6)$$

– уравнение Крейса [1]:

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + K_{KR} \frac{\eta_{SP}^2}{c}; \quad (7)$$

– уравнение Хеллера [14]:

$$\frac{c}{\eta_{SP}} = \frac{1}{[\eta]} - K_{He} c; \quad (8)$$

– уравнение Финде – Шрамека [1]:

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c + \left[ \frac{m-1}{2m} \right] K_1^2 [\eta]^3 c^2 + \dots, \quad (9)$$

где  $K_h$ ,  $K_{SB}$ ,  $K_M$ ,  $K_K$ ,  $K_{AR}$ ,  $K_{KR}$ ,  $K_{He}$  – соответственно константы Хаггинса, Шульца – Блашке, Мартина, Кремера, Аррениуса – Рохера, Крейса, Хеллера;  $\eta_{RL}$  – относительная вязкость;  $\eta_{SP}$  – удельная вязкость раствора полимера.

На основании экспериментальных данных по плотностям водных и водно-солевых растворов ПЭГ, приведенных в работах [7, 8], были определены значения  $[\eta]$  и констант по уравнениям 2–9 для ПЭГ-20 000 (табл. 1).

Таблица 1

**Характеристическая вязкость и константы уравнений систем ПЭГ-20 000 – вода  
и ПЭГ-20 000 – водно-солевой раствор\***

T, °C	Водный раствор ПЭГ-20 000												
	[η], дл/г							K					
	(2)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	среднее	K <sub>h</sub>	K <sub>M</sub>	K <sub>K</sub>	K <sub>AR</sub>	K <sub>KR</sub>	K <sub>He</sub>
20	0,373	0,378	0,378	0,378	0,388	0,381	0,379	0,590	0,491	-0,026	-0,027	0,313	0,419
25	0,389	0,392	0,391	0,391	0,399	0,394	0,393	0,420	0,365	-0,115	-0,125	0,256	0,322
30	0,380	0,382	0,381	0,382	0,389	0,385	0,383	0,417	0,364	-0,116	-0,125	0,258	0,323
40	0,351	0,354	0,353	0,354	0,360	0,356	0,354	0,459	0,399	-0,093	-0,099	0,282	0,353
45	0,334	0,337	0,338	0,338	0,344	0,340	0,339	0,538	0,461	-0,048	-0,049	0,315	0,403
50	0,346	0,347	0,345	0,346	0,349	0,348	0,347	0,269	0,248	-0,199	-0,226	0,200	0,230
Водно-солевой раствор ПЭГ-20 000													
20	0,190	0,191	0,191	0,192	0,194	0,192	0,192	0,746	0,657	0,121	0,117	0,474	0,586
25	0,168	0,170	0,171	0,171	0,174	0,172	0,171	1,165	0,977	0,418	0,371	0,637	0,840
30	0,162	0,164	0,164	0,165	0,168	0,165	0,165	1,148	0,969	0,412	0,368	0,644	0,837
35	0,154	0,156	0,156	0,157	0,160	0,157	0,157	1,357	1,128	0,570	0,491	0,718	0,963
40	0,136	0,139	0,139	0,141	0,146	0,142	0,140	2,155	1,670	1,149	0,890	0,928	1,357
45	0,137	0,139	0,140	0,141	0,144	0,141	0,141	1,788	1,445	0,903	0,735	0,865	1,209

\* Аналогичные данные получены для ПЭГ-400, 1000, 1500, 2000, 4000, 9000

В работе [6] авторы отмечают, что различные экстраполяционные соотношения могут давать различающиеся значения [η] в связи с погрешностью измерений, с наличием данных в ограниченной области концентраций, а также с возможным изменением конформации цепи и структурообразованием при повышении концентрации раствора.

Анализ данных табл. 1 показывает, что значения [η], определенные по уравнениям 2–8, различаются на 1,3–4,0%. Для всех остальных образцов ПЭГ отклонения значений [η] не выходили за рамки указанного интервала. Это свидетельствует о том, что для определения [η] можно использовать любое из приведенных экстраполяционных уравнений.

В табл. 2 приведены средние значения [η] для изученных систем ПЭГ – вода и ПЭГ – водно-солевой раствор. Видно, что для водных растворов низкомолекулярных ПЭГ характеристическая вязкость с ростом температуры незначительно увеличивается, а для ПЭГ с молекулярными массами 2000 и выше – уменьшается. В случае водно-солевых растворов для всех изученных образцов с ростом температуры происходит уменьшение характеристической вязкости.

Изучению влияния температуры на характеристическую вязкость посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, в которых отмечают сложный характер этих зависимостей [1–3]. Считают, что причины, вызывающие изменение вязкости с ростом температуры, могут быть самыми различными: увеличение степени упорядоченно-

сти в расположении сегментов и молекул растворителя, десольватация макромолекул, изменение содержания транс-, гош- и цис-конформаций, переход спираль – клубок и др.

Согласно [3], ценную информацию о конфигурации цепи и об энергетике конформаций связи может дать температурный коэффициент, который определяется по формуле [6]

$$\frac{d \ln[\eta]}{dT} = \frac{3}{2} \frac{d \ln \overline{h_0^2}}{dT} + \frac{d \ln \alpha^3}{dT},$$

где  $\overline{h_0^2}$  – средний квадрат расстояния между концами цепи;  $\alpha^3$  – коэффициент набухания макромолекулы.

В табл. 3 представлены значения температурных коэффициентов для исследованных водных и водно-солевых растворов ПЭГ. Как видно, с увеличением молекулярной массы ПЭГ в водных растворах происходит уменьшение температурного коэффициента, а для ПЭГ с молекулярными массами выше 2000 температурный коэффициент имеет отрицательные значения. Для водно-солевых растворов все температурные коэффициенты отрицательны и имеют меньшие значения, чем для водных. Это указывает на то, что в водно-солевых растворах макромолекулы ПЭГ имеют более высокие равновесную жесткость и протекательность молекул (т. е. между элементами цепи нет гидродинамического взаимодействия, передаваемого через растворитель).

Константы, представленные в табл. 1, характеризуют взаимодействие сегментов макромолекулы с молекулами растворителя [1, 2].

Из рисунка видно, что характер изменения констант с ростом температуры одинаковый.

Наиболее широко для анализа термодинамических свойств растворов применяют константу Хаггинса ( $K_H$ ) [4–8]. В литературе [1–3] для сравнения в ряду полимергомологов используют не только константу Хаггинса, но и другие константы, полученные при построении экспериментальных зависимостей  $\eta = f(c)$ . Однако в этом случае следует учитывать, что точность нахождения всех рассмот-

ренных констант не всегда достаточно высока, поэтому делать на основании только численных значений этих констант определенное заключение о конформационных и структурных особенностях макромолекул не всегда корректно.

На основании полученных зависимостей (рисунок) можно сделать вывод, что для качественной оценки термодинамического сродства растворителя можно использовать любое из представленных уравнений.

Таблица 2

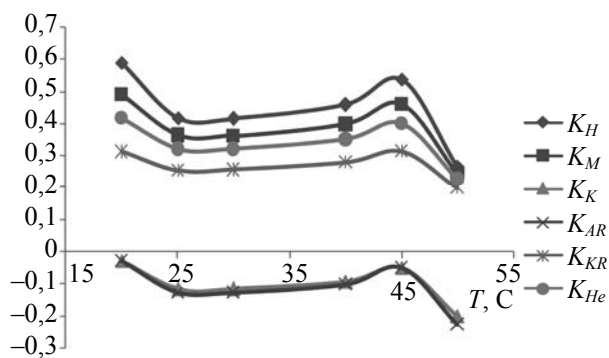
Зависимости характеристических вязкостей растворов ПЭГ от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г						
	ПЭГ-400	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-2000	ПЭГ-4000	ПЭГ-9000	ПЭГ-20 000
Водный раствор							
20	0,0231	0,0440	0,0572	0,0898	0,136	0,220	0,379
25	0,0265	0,0528	0,0668	0,0962	0,143	0,260	0,393
30	0,0257	0,0432	0,0666	0,0950	0,141	0,249	0,383
40	0,0234	0,0485	0,0622	0,0911	0,136	0,227	0,354
45	0,0280	0,0554	0,0667	0,0932	0,139	0,210	0,339
50	0,0295	0,0468	0,0693	0,0923	0,133	0,214	0,347
Водно-солевой раствор							
20	0,0447	–	0,0544	0,0637	0,0970	–	0,192
25	0,0405	–	0,0505	0,0603	0,0913	–	0,171
30	0,0409	–	0,0479	0,0584	0,0905	–	0,165
35	0,0377	–	0,0468	0,0543	0,0867	–	0,157
40	0,0346	–	0,0433	0,0532	0,0791	–	0,140
45	0,0346	–	0,0419	0,0520	0,0790	–	0,141

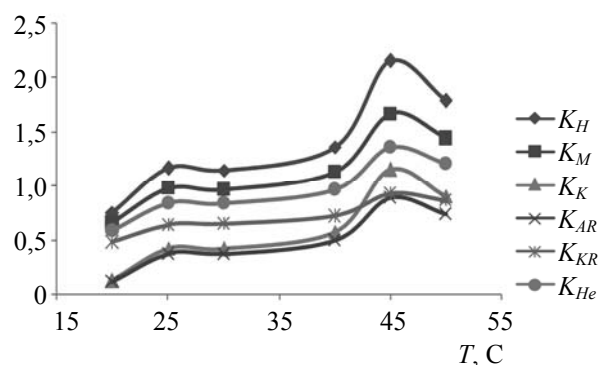
Таблица 3

Температурный коэффициент водных и водно-солевых растворов ПЭГ  $\frac{d \ln[\eta]}{dT} \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$ 

ПЭГ-400	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-2000	ПЭГ-4000	ПЭГ-9000	ПЭГ-20000
Водный раствор						
5,363	2,858	3,603	-0,166	-1,241	-4,296	-4,593
Водно-солевой раствор						
-10,47	–	-10,24	-8,310	-8,545	–	-13,00



а



б

Зависимость констант ПЭГ-20 000 от температуры:  
а – водный раствор; б – водно-солевой раствор

Таким образом, по-видимому, при определении характеристических вязкостей, констант уравнения Марка – Куна – Хаувинка, при анализе термодинамического сродства полимера и растворителя и т. д. целесообразно использовать одно из приведенных экстраполяционных уравнений. Это позволит исключить ошибки, возникающие в связи с допущениями, которые были приняты при выводе данных линейных экстраполяционных зависимостей.

**Заключение.** На основании вышеизложенного можно утверждать, что увеличение температуры и введение электролитов ухудшает термодинамическое качество растворителя по отношению к ПЭГ. При определении термодинамического сродства между полимером и растворителем в качестве критерия можно использовать любую из констант известных линейных экстраполяционных уравнений, поскольку характер изменения этих констант с ростом температуры для всех вариантов расчета одинаков.

#### Литература

1. Рафиков, С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
2. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. – М.: Наука, 1964. – 720 с.
3. Флори, П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори; под ред. М. В. Волькенштейна. – М.: Мир, 1971. – 440 с.
4. Сафронов, С. М. Нелинейная экстраполяция концентрационных зависимостей вязкости и структура растворов полимеров: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / С. М. Сафронов; Томск. гос. ун-т. – Томск, 2004. – 24 с.
5. Будтов, В. П. Термодинамика и вязкость разбавленных растворов полимеров в бинарных растворителях / В. П. Будтов, Н. Г. Бельникевич, Л. С. Литвинов // ВМС. Серия А. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 561–566.

6. Добрун, Л. А. Молекулярные свойства и самоорганизация ассоциирующихся полимеров в растворах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06 / Л. А. Добрун; СПбГУ. – Санкт-Петербург, 2011. – 16 с.

7. Шуляк, И. В. Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова, А. М. Семенченко // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 485–488.

8. Шуляк, И. В. Реологические свойства водно-солевых растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы в интервале 293,15–323,15 К / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 3. – С. 453–456.

9. Шуляк, И. В. Реологические и волюмометрические свойства разбавленных водных растворов полимерных поверхностно-активных веществ / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 8 (находится в печати).

10. Huggins, M. L. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. Dependence on Concentration. / M. L. Huggins // J. Amer. Chem. Soc. – 1942. – Vol. 64. – P. 2716–2718.

11. Schulz, G. V. Eine Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl für sehr kleine Konzentrationen / G. V. Schulz, P. Blaachke // J. prakt. Chem. – 1941. – В. 158. – P. 130–135.

12. Sakai, T. Extrapolation Procedures for Intrinsic Viscosity and for Huggins Constant / T. Sakai // J. Polymer Sci. Part A-2. – 1968. – Vol. 6. – P. 1659–1672.

13. Kraemer, E. O. Molecular Weight of Celluloses and Cellulose Derivatives / E. O. Kraemer // Industr. Eng. Chem. – 1938. – Vol. 30, No. 10. – P. 1200–1203.

14. Heller, W. Treatment of Viscosity Data on Polymer Solutions / W. Heller // J. Coll. Sci. – 1954. – Vol. 9. – P. 547–573.

Поступила 27.02.2013

УДК 622.765

**О. В. Карпенко**, магистрант (БГТУ); **Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**И. В. Шуляк**, аспирант (БГТУ); **А. Н. Паськова**, студентка (БГТУ);  
**Л. В. Бахмутская**, инженер (ОАО «Белгорхимпром»);  
**М. Р. Турко**, начальник технологической лаборатории (ОАО «Белгорхимпром»)

### ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАФИНСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ В КАЧЕСТВЕ АПОЛЯРНОГО СОРЕАГЕНТА В ПРОЦЕССЕ СИЛЬВИНОВОЙ ФЛОТАЦИИ

Исследование посвящено изысканию более доступных аполярных реагентов парафинового основания для применения их в процессе флотационного обогащения калийных руд, а также совершенствованию формы, в которой вводится реагент в процесс флотации. Установлено, что введение нефтепродуктов парафинового основания во флотационную систему в виде эмульсий обеспечивает извлечение хлорида калия на уровне, сопоставимом с аналогичным показателем промышленного процесса.

Research is devoted to find more affordable non-polar paraffinic base reagents for use in the process of flotation of potash ores, as well as to improve the manner in which the reagent is entered into the flotation process. It is established that introduction of paraffinic base oil to a flotation system in the form of emulsions provides extraction of potassium chloride at a level comparable with that of the industrial process.

**Введение.** Основным способом извлечения хлорида калия из сильвинитовой руды является флотация, которая отличается относительной простотой и высокой эффективностью. Процесс включает много этапов, но основным является сильвиновая флотация, где используется большое количество различных флотационных реагентов. Основным реагентом является собиратель, который представляет собой систему, состоящую из базового компонента – алифатических аминов жирного ряда – и сорреагента аполярного типа (например, жидкие парафины, слоп-вокс, гидроочищенный вакуумный газойль и т. д.) [1, 2].

Как известно, действие аминного реагента-собирающего наиболее эффективно интенсифицируют парафиновые углеводороды нормального строения [1]. Однако в связи с растущей потребностью нефтехимии в жидких парафинах для производства ПАВ и отсутствием их производства в Республике Беларусь весьма актуальной задачей является изыскание возможностей замены жидких парафинов на доступные нефтепродукты, содержащие парафины нормального строения.

**Основная часть.** Ранее нами было показано [3], что повысить флотационную активность реагента-собирающего в условиях флотации при повышенной температуре можно путем совершенствования формы, в которой вводится реагент в процесс флотации. Например, можно ввести аполярный реагент во флотационную систему в виде эмульсии. Это обеспечит более равномерное распределение его в объеме флотационной пульпы, сократит время на сильвиновую флотацию и увеличит производительность системы.

В данной работе исследовалась возможность получения эмульсий на основе ряда отечественных нефтепродуктов парафинового основания с последующим сопоставлением их флотационной актив-

ности в процессе сильвиновой флотации с аналогичными показателями промышленных аполярных реагентов. Испытания проводили с гидроочищенным вакуумным газойлем (ОАО «МНПЗ»); остаточным нефтепродуктом мягкого гидрокрекинга (ОАО «Нафтан»); остаточным нефтепродуктом гидрокрекинга (ОАО «Нафтан»); масляным отеком (ОАО «ЗГВ»); гачем (ОАО «Нафтан»).

Хроматографическим методом был исследован компонентный состав парафиновых углеводородов, входящих в состав испытуемых нефтепродуктов. В основе анализа использовали метод внутренней нормализации.

В табл. 1 представлено содержание в испытуемых нефтепродуктах соединений нормального и изо-строения.

Таблица 1

#### Содержание парафиновых углеводородов

Нефтепродукт	Содержание в парафиновых углеводородах, мас. %	
	<i>n</i> -парафины	изо-парафины
Гидроочищенный вакуумный газойль	5,8	94,2
Остаточный продукт мягкого гидрокрекинга	5,6	94,4
Остаточный продукт гидрокрекинга	7,3	92,7
Масляный отек	27	73
Гач	41	59

Из табл. 1 видно, что больше всего *n*-парафинов содержится в гаче и масляном отеке и меньше всего в гидроочищенном вакуумном газойле и остаточном продукте мягкого гидрокрекинга.

Составы нормальных и изо-парафинов, входящих в состав испытуемых нефтепродуктов, представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Состав парафиновых углеводородов

Нефтепродукт	Состав <i>n</i> -парафинов	Состав изо-парафинов
Гидроочищенный вакуумный газойль	C <sub>21</sub> –C <sub>30</sub>	C <sub>20</sub> –C <sub>39</sub>
Остаточный продукт мягкого гидрокрекинга	C <sub>22</sub> –C <sub>26</sub>	C <sub>20</sub> –C <sub>30</sub>
Остаточный продукт гидрокрекинга	C <sub>24</sub> –C <sub>32</sub>	C <sub>21</sub> –C <sub>39</sub>
Масляный отек	C <sub>20</sub> –C <sub>32</sub>	C <sub>24</sub> –C <sub>39</sub>
Гач	C <sub>33</sub> –C <sub>42</sub>	C <sub>33</sub> –C <sub>44</sub>

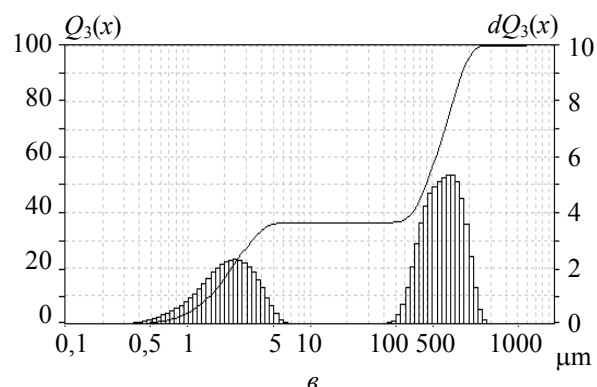
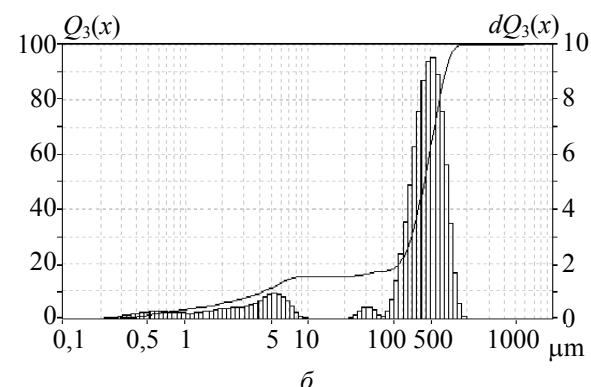
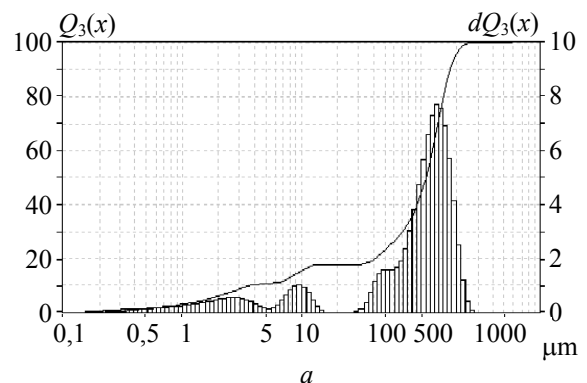
Установлено, что в состав гидроочищенного вакуумного газойля, остаточного продукта мягкого гидрокрекинга, остаточного продукта гидрокрекинга и масляного отека входят в основном нормальные парафины C<sub>20</sub>–C<sub>30</sub>, а в состав гача – нормальные парафины C<sub>33</sub>–C<sub>42</sub>. Составы изо-парафинов в испытуемых образцах близки, за исключением гача. Это углеводороды C<sub>20</sub>–C<sub>39</sub>.

На базе приведенных нефтепродуктов были получены эмульсии. В качестве эмульгатора использовали неионогенное поверхностно-активное вещество, технические данные которого приведены в табл. 3. Концентрации эмульгатора и нефтепродукта в воде были постоянными и составляли 3,2 и 32 мас. % соответственно.

Эмульсии получали на лабораторной установке, оснащенной механической мешалкой, путем постепенного добавления воды к заранее приготовленной смеси нефтепродукта и эмульгатора. Перемешивание осуществляется в течение 25 мин при частоте оборотов мешалки 50 мин<sup>-1</sup>. Температуру процесса поддерживали в интервале 70–75°C.

Эмульсии, полученные на основе гидроочищенного вакуумного газойля, остаточного продукта мягкого гидрокрекинга, остаточного продукта гидрокрекинга, гача, были стабильны. Непригодными для использования оказались эмульсии гача (твердый продукт) и масляного отека (не стабильна). Стабильные эмульсии были проанализированы на лазерном анализаторе

размеров частиц Analyzette 22 MicroTec Fritsch GmbH (Германия) с целью оценки их дисперсности (рисунок).



Распределение частиц дисперсной фазы в эмульсии, полученной на основе:

- a* – гидроочищенного вакуумного газойля;
- б* – остаточного продукта мягкого гидрокрекинга;
- в* – остатка гидрокрекинга

Таблица 3

Технические данные ПАВ неионогенного типа

Показатель	Значение
Содержание действующего вещества, %	100
Содержание воды, %	0,5
pH-показатель (10%)	6,0
ГЛБ-баланс	10
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,94
Растворимость	растворим в ацетоне, этаноле, изопропаноле, диспергирует в воде

Результаты сильвиновой флотации

Показатель	Эмульсии на основе			
	жидких парафинов	гидроочищенного вакуумного газойля	остаточного продукта мягкого гидрокрекинга	остатка гидрокрекинга
Выход, %				
черновой концентрат	31,73	26,26	29,10	26,01
хвосты	68,27	73,75	70,90	73,99
исходный	100,0	100,0	100,0	100,0
Массовая доля KCl, %				
черновой концентрат	81,24	86,04	81,03	83,86
хвосты	2,21	6,55	5,51	7,62
исходный	27,28	27,42	27,48	27,44
Массовая доля Н.О., %				
черновой концентрат	2,10	2,09	1,45	1,34
хвосты	3,02	3,02	2,59	2,46
исходный	2,73	2,78	2,26	2,17
Извлечение KCl, %				
черновой концентрат	94,47	82,38	85,80	79,46
хвосты	5,53	17,62	14,20	20,54
исходный	100,0	100,0	100,0	100,0
Извлечение Н.О., %				
черновой концентрат	24,38	19,79	18,71	16,04
хвосты	75,62	80,21	81,29	83,96
исходный	100,0	100,0	100,0	100,0

Как видно из рисунка, эмульсии являются полидисперсными. Все эмульсии представлены в основном группами частиц: 0,05–10,00 и 50–200 мкм. Однако только в эмульсии на основе остаточного продукта мягкого гидрокрекинга распределение частиц дисперсной фазы в большей степени соответствует распределению частиц в эмульсии промышленного аполярного реагента.

Полученные образцы эмульсий аполярных реагентов были испытаны в качестве сореагентов алифатических аминов в процессе сильвиновой флотации (табл. 4). Флотоопыты проводились на флотомашине ФМЛ 240. Расход эмульсии для всех образцов составлял 12 г/т руды. Сырьем служила руда, содержащая 27,76 мас. % KCl, 2,5 мас. % нерастворимого остатка, крупность – 1,25 мм.

Согласно сопоставительному анализу результатов флотации, флотационная активность испытуемых эмульсий несколько уступает эмульсии на основе жидких парафинов. Это еще раз подтверждает тот факт, что именно парафины нормального строения в первую очередь положительно влияют на гидрофобизацию флотируемых частиц хлорида калия. Однако эмульсии, полученные на базе остаточных нефтепродуктов, по своей флотационной активности фактически не уступают эмульсии гидроочищенного вакуумного газойля – промышленного реагента.

**Заключение.** Установлено, что введение нефтепродуктов парафинового основания во флотационную систему в виде эмульсий может обеспечивать извлечение хлорида калия на уровне, сопоставимом с аналогичным показателем промышленного процесса. По-видимому, улучшить достигнутые результаты флотации возможно за счет увеличения расхода аполярного реагента в виде эмульсии.

#### Литература

1. Грушова, Е. И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции / Е. И. Грушова, А. И. Юсевич. – Минск: БГТУ, 2006. – 182 с.
2. Разработка новых реагентных режимов флотации сильвинитовых руд / С. Н. Титков [и др.] // Актуальные вопросы добычи и переработки природных солей. – 2001. – № 8. – С. 33–50.
3. Влияние природы углеводородного компонента на дисперсионные свойства парафинсодержащих эмульсий / О. В. Карпенко [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф.: в 2 ч., Минск, 22–23 нояб. 2012 г. // Бел. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 264–266.

Поступила 27.02.2013



УДК 665.662.3

**А. С. Шариф**, аспирант (БГТУ);  
**Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРЯМУЮ ПЕРЕГОНКУ НЕФТИ**

Предложено использовать для активации нефтяного сырья добавки полярных органических растворителей. Показано, что для предварительной оценки активирующего действия добавок можно использовать результаты сопоставительного анализа свойств асфальтенов, выделенных из образцов нефти, не содержащих и содержащих добавку, до перегонки.

It is offered to use for activation of oil raw materials of an additive of polar organic solvents. It is shown that for a preliminary estimate of activating action of additives it is possible to use results of the comparative analysis of properties of asphaltenes, allocated of the samples of oil not containing and containing an additive, before distillation.

**Введение.** Как известно [1], нефть и практически все остаточные нефтепродукты, тяжелые, а при определенных условиях и более легкие фракции нефти являются дисперсными системами. Для регулирования коллоидно-дисперсных свойств нефтяного сырья, а следовательно, более полной реализации его потенциальных возможностей в процессе переработки, можно использовать простой, но достаточно эффективный метод – активацию нефтяного сырья добавками соединений различной природы.

Традиционно для оценки воздействия активирующих добавок на процесс перегонки нефти помимо результатов материального баланса атмосферно-вакуумной перегонки нефти исследуют структурно-групповой состав выделенных дистиллятов, остатков от перегонки (мазута, гудрона), а также выделенных из остаточных нефтепродуктов асфальтенов [1, 2–4]. При этом влияние добавок на нефтяную дисперсную систему связывают с изменением свойств дисперсионной среды – увеличением ее растворяющей способности, полярности [5].

В настоящее время в качестве активирующих добавок для модификации нефти перед прямой перегонкой исследован широкий круг веществ различной химической природы [3–9]. Это нефтепродукты с высоким содержанием ароматических структур (экстракты селективной очистки масел, различные фракции газойля каталитического крекинга, фракции каменноугольной смолы и т. д.), углеводороды (твердые парафины), соединения с функциональными группами  $-\text{NH}_2$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{COOH}$  и др.

По характеру воздействия этих веществ на нефтяные дисперсные системы активирующие добавки можно разделить на три группы. К первой группе относятся вещества, которые могут выполнять функцию новых зародышей дисперсной фазы. Они формируют новые сложные структурные единицы (ССЕ) за счет уменьшения размеров сольватных оболочек и даже надмолекулярных структур, находящихся

в исходной нефти ССЕ. В результате уменьшения размеров частиц дисперсной фазы снижается вязкость перегоняемого нефтяного сырья и создаются более благоприятные условия для отбора дистиллятных фракций.

Вторая группа – это вещества, снижающие вязкость дисперсионной среды, т. е. разбавители. По-видимому, такой результат достигается при смешении нефтей различной вязкости.

В третью группу входят вещества, которые влияют на полярность дисперсионной среды, ее растворяющую способность. Это приводит к разрушению адсорбционно-сольватных слоев ССЕ и, соответственно, к увеличению отбора дистиллятных фракций при перегонке нефти.

Однако пока из-за отсутствия достаточного объема данных систематических исследований сложно представить, какой из указанных механизмов воздействия добавки на нефтяную дисперсную систему будет определять количественные и качественные показатели прямой перегонки нефти.

В связи с вышеизложенным в данной работе ставилась задача исследовать возможности расширения ресурсов активирующих добавок, а также разработать мобильный метод оценки их активирующего действия в процессе прямой перегонки нефти.

**Основная часть.** Объектами исследования в данной работе являлись две группы асфальтенов. Первая группа асфальтенов была выделена из гудрона – остаточного продукта атмосферно-вакуумной перегонки нефти, перерабатываемой на ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк). Прямую перегонку нефти осуществляли по известной методике без активирующей добавки, а также с добавками в количестве 1,5 мас. % на нефть полярных растворителей – капролактама (КЛ), N-метилпирролидона (N-МП), сульфолана, этиленгликоля (ЭГ) [8].

Вторая группа асфальтенов была выделена из исходной нефти и нефти, в которую были введены перечисленные добавки растворителей в количестве 1,5 мас. % на нефть.

В обоих случаях выделение асфальтенов осуществляется согласно [10] – обработкой навески нефтяного сырья 40-кратным количеством *n*-гептана, выдерживанием полученной системы в течение суток и отфильтровыванием выпавшего осадка. В табл. 1 приведена температура начала отгона нефтяных дистиллятов при атмосферной перегонке нефти ( $t_{н.к}$ ).

Таблица 1  
Температуры начала кипения нефтяного сырья при атмосферном давлении

Нефтяное сырье	$t_{н.к}$ , °С
Нефть	75
Нефть + 1,5 мас. % КЛ	80
Нефть + 1,5 мас. % N-МП	70
Нефть + 1,5 мас. % сульфолана	80
Нефть + 1,5 мас. % ЭГ	70

Образцы асфальтенов анализировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре NEXUS (Thermo Nicolet, США) в таблетках KBr с обработкой данных на ЭВМ. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах осуществляли по [11]. Коэффициенты относительной интенсивности поглощения ароматических углеводородов и парафиновых углеводородов нормального строения определяли отношением  $A_1 = D_{1600} / D_{720}$ , полизамещенных ароматических углеводородов и парафиновых углеводородов –  $A_2 = D_{750} / D_{720}$ , коэффициент разветвленности определяли через отношение интенсивности поглощения метильных и метиленовых структур:  $P = D_{1380} / D_{720}$ ; коэффициент относительной интенсивности поглощения тризамещенных и полизамещенных ароматических углеводородов определяли отношением  $A_3 = D_{815} / D_{750}$ ; условное содержание парафиновых структур находили через величину  $\Pi = D_{720} + D_{1380} / D_{1600}$ .

В табл. 2 приведены спектральные коэффициенты асфальтенов двух групп, рассчитанные по оптической плотности полос поглощения в определенной области.

С помощью сканирующего электронного микроскопа HOL JSM 5610LV с системой химического анализа EDX JEOL 2201 JEOL (Япония) было исследовано содержание в образцах асфальтенов С и S (табл. 3).

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что введение полярных добавок в нефть влияет на структуру образующихся дисперсных систем. В одних случаях (при введении в нефть КЛ и сульфолана) усиливаются межмолекулярные взаимодействия в дисперсионной среде и величина  $t_{н.к}$  нефтяного сырья возрастает, а в других случаях (при введении в нефть ЭГ, N-МП) наблюдается обратный эффект. Согласно данным табл. 2, введение в нефть добавок растворителей обеспечивает увеличение содержания в асфальтенах гудронов ароматических структур, снижение содержания парафиновых структур. Следовательно, в присутствии добавок отбор дистиллятных фракций проходит лучше за счет изменения структуры нефтяной дисперсной системы, вызванной переходом молекул сольватно-адсорбционной оболочки дисперсной фазы в дисперсионную среду. Аналогичным образом полярные добавки влияют на состав асфальтенов, выделенных из нефти.

Асфальтены, выделенные из нефти (табл. 3, образец 1а), содержат больше углерода, чем асфальтены, выделенные из гудрона (образец 1). По-видимому, это обусловлено частичным переходом молекул углеводородов парафинового основания из дисперсной фазы в дисперсионную среду за счет разбавления последней *n*-гептаном. В асфальтенах, выделенных из содержащей добавки полярных растворителей нефти, содержание углерода меньше, чем в образцах асфальтенов 2–6. Можно предположить, что увеличение полярности дисперсионной среды снижает растворимость углеводородов парафинового основания, входящих в ССЕ. В большей степени снижается содержание углерода в асфальтенах при введении в нефть добавки ЭГ, молекулы которого, вероятно, сами встраиваются в структуру ССЕ, что вполне согласуется с их свойством растворяться в смолах [12].

Таблица 2  
Спектральные коэффициенты асфальтенов, выделенных из гудрона и нефти

Асфальтены, выделенные из гудрона	Спектральные коэффициенты					Асфальтены, выделенные из нефти	Спектральные коэффициенты				
	$A_1$	$A_2$	$A_3$	P	$\Pi$		$A_1$	$A_2$	$A_3$	P	$\Pi$
Гудрон	0,98	0,98	0,91	1,95	3,0	Нефть	1,72	1,03	1,05	1,91	1,7
Гудрон (КП)	0,97	1,08	1,0	2,0	1,21	Нефть (КП)	1,81	1,07	1,02	2,04	1,26
Гудрон (N-МП)	–	–	–	–	–	Нефть (N-МП)	1,82	1,04	1,07	1,98	1,22
Гудрон (сульфолан)	2,05	1,1	1,04	2,25	1,58	Нефть (сульфолан)	1,84	–	–	1,82	1,62
Гудрон (ЭГ)	1,89	1,06	1,05	2,0	1,61	Нефть (ЭГ)	1,77	1,06	1,02	1,89	1,64

Таблица 3

## Содержание в асфальтенах С и S

Номер образца	Нефтяное сырье	Элемент	Содержание, мас. %	Ошибка, %	Номер образца	Нефтяное сырье	Элемент	Содержание, мас. %	Ошибка, %
1	Гудрон (о)	C	81,14	1,19	1a	Нефть (о)	C	85,05	1,61
		S	6,34	0,63			S	7,05	0,72
2	Гудрон (КП)	C	87,98	1,59	2a	Нефть (КП)	C	86,94	1,54
		S	6,68	0,6			S	6,98	0,68
3	Гудрон (N-МП)	C	86,95	1,41	3a	Нефть (N-МП)	C	85,81	1,15
		S	6,45	0,67			S	6,88	0,6
4	Гудрон (сульфолан)	C	88,78	1,65	4a	Нефть (сульфолан)	C	87,32	1,42
		S	6,34	0,77			S	6,97	0,66
5	Гудрон (ЭГ)	C	89,23	1,61	5a	Нефть (ЭГ)	C	74,16	1,10
		S	6,53	0,99			S	7,51	0,39

Содержание серы (табл. 3) в асфальтенах гудрона при введении в нефть полярных добавок возрастает за счет разрушения сольватных оболочек ССЕ. При этом в асфальтенах нефти серы содержится больше, чем в асфальтенах гудронов. Это можно объяснить ослаблением молекулярного силового поля дисперсионной среды из-за введения в нефть *n*-гептана. Таким образом, активирование нефти добавками полярных органических растворителей приводит к изменению структуры нефтяной коллоидно-дисперсной системы.

При этом в зависимости от природы вводимой добавки, ее молекулярного силового поля изменения в составе дисперсной фазы будут проявляться в большей или меньшей степени. Однако направленность этих изменений носит практически одинаковый характер и для асфальтенов, выделенных из остаточного продукта атмосферно-вакуумной перегонки активированной нефти, и для асфальтенов, выделенных из активированной нефти.

**Заключение.** Показано, что добавки полярных органических растворителей могут повлиять на интенсивность межмолекулярных взаимодействий в дисперсионной среде нефтяной дисперсной системы. По результатам анализа асфальтенов, полученных при сольвентной обработке нефти, содержащей и не содержащей активирующей добавки, можно оценить влияние последней на процесс перегонки нефти.

## Литература

1. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / под ред. Р. З. Сафиевой, Р. З. Сюняева. – М.:

Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.

2. Антошкин, А. С. Регулируемые фазовые переходы в нефтяных дисперсных системах и интенсификация на их основе прямой перегонки нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / А. С. Антошкин: Московский ин-т нефтехим. и газовой пром-ти им. И. М. Губкинского. – М., 1984. – 22 с.

3. Фролова Т. С. Регулирование физико-химических свойств нефтяных дистиллятов введением добавок и лазерным излучением: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Т. С. Фролова: гос. академия нефти и газа. – М., 1996. – 24 с.

4. Влияние активации прямой перегонки нефти на свойства гудрона как сырья для производства битума / А. О. Шрубко [и др.] // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Междунар. науч.-техн. конф.: в 3 т. Т. 3 / отв. ред. О. Ф. Данилов. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – С. 236–238

5. Глаголева, О. Ф. Регулирование активного состояния нефтяного сырья / О. Ф. Глаголева. – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1986. – 59 с.

6. Влияние добавок полициклических аренов на прямую перегонку нефти // А. С. Шариф [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 119–121.

7. Способ получения дистиллятных фракций: пат. 16379 Респ. Беларусь, МПК (2006) C10G7/00 / Е. И. Грушова, А. С. Шариф, А. О. Шрубко, А. И. Юсевич; заявитель Беларус. гос. технол. ун-т. – № а 20110520; заявл. 21.04.2011; опубл. 30.10.2012 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр. інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 6. – С. 131.

8. Шариф, А. С. Использование отходов производства эфиров кислот рапсового масла для интенсификации перегонки нефти / А. С. Шариф, Е. И. Грушова // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф. 25–27 янв. 2011 г. БГТУ / Бел. гос. техн. ун-т. – Минск, 2011. – С. 241–243.

9. Grushova, E. I. The Intensification of the Atmospheric Distillation of Crude Oil / E. I. Grushova, A. S. Sharef, A. O. Shrubok. // 1<sup>st</sup> Scientific Conference on Modern Technologies in Oil & Gas Refining, 25–27 April 2011. – Baghdad, 2011. – P. 2.

10. Дмитриев, Д. Е. Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей / Д. Е. Дмитриев, А. К. Головкин // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 2. – С. 118.

11. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1985. – 214 с.

12. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 373 с.

*Поступило 27.02.2013*

УДК 678.7

**М. М. Ревяко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**А. Ф. Петрушеня**, аспирант (БГТУ);**В. В. Яценко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ШПОНА И ТЕРМОПЛАСТОВ**

В статье рассмотрены вопросы создания слоистых композиционных материалов на основе древесного шпона с использованием в качестве связующего полиолефиновых пленок. Рассмотрены проблемы совмещения компонентов, различающихся по природе. Поставленные цели по созданию композиционных материалов достигаются модификацией полимерного связующего. Проведена оценка адгезионных свойств по измерению краевого угла смачивания и адгезионной прочности, определены их зависимости от концентрации модифицирующих добавок.

The questions of laminated composite materials based on wood veneer with polyolefin films used as a binder are presented in article. The problems of ingredients of different in nature combining are presented there too. Established goals for creating composite materials are achieved by modification of the polymer matrix. Adhesion evaluation by measuring the contact angle and adhesive strength proposed, and have been dependence of parameters on the concentration of modifying agents have been carried out.

**Введение.** В настоящее время создание полимерных композиционных материалов является актуальной задачей промышленности. В этом классе материалов особое место занимают армированные материалы на основе слоистых древесных наполнителей. Данные материалы отличаются хорошим внешним видом, экологической безопасностью, неограниченностью отечественного сырья.

С технической точки зрения широкое использование таких материалов проблематично ввиду того, что древесина является полярным материалом с высокой поверхностной энергией, значения которой могут варьироваться в зависимости от состава и структуры [1], а полиэтилен обладает низкой поверхностной энергией.

Актуальной задачей современных технологий является модификация крупнотоннажных термопластов, в частности полиэтилена, веществами, обладающими способностью повышать поверхностную энергию слабого граничного слоя в композиционном материале.

Целенаправленное модифицирование полимерного связующего веществами, увеличивающими адгезионную прочность, является эффективным способом регулирования свойств композитов на основе полиолефинов.

**Основная часть.** В данной работе изучались адгезионные свойства слоистого композиционного материала на основе древесного шпона и полиэтилена. Полиэтилен вводился в виде пленки, модифицированной на стадии получения добавками на основе модифицированной канифоли. Повышающие липкость материала вещества представляют собой уникальный класс материалов, имеющих низкую молекулярную массу и представляющих собой смолоподобные

материалы с определенными температурами стеклования и размягчения, часто более высокими, чем комнатная температура. Именно такое сочетание свойств делает эти материалы пригодными для использования в рецептурах клеев-расплавов. Смолы, повышающие липкость, обычно получают из природных продуктов или нефтяных фракций. Эти материалы классифицируются в зависимости от материалов, которые принимают участие в их синтезе [2].

Известные вещества, повышающие липкость, являются производными абиетиновой кислоты канифоли. Кислоты канифоли получают в виде побочного продукта переработки древесины, например смолы камеди, древесной смолы и таллового масла. Абиетиновая кислота сама может использоваться в качестве вещества, повышающего липкость, однако в большинстве случаев этот материал химически модифицируют различными способами. Непредельность абиетиновой кислоты приводит к окислению и обесцвечиванию. Эту проблему можно исключить гидрированием двойных связей. Кислота канифоли используется также в этерифицированном виде. Обычно абиетиновую кислоту этерифицируют глицерином или пентаэритритом для получения материалов с более высокой температурой размягчения.

Модифицирующая добавка должна быть совместима с исходным полимером, так как в противном случае может происходить нежелательное фазовое разделение в процессе хранения или нанесения клея. Совместимость модифицирующих добавок с основным полимером можно оценить по изменению физико-механических характеристик композиции, таких как прочность и относительное удлинение при растяжении. Другим важным критерием при выборе

добавки является ее летучесть при температуре плавления. При несоблюдении этого критерия могут происходить нежелательные потери продукта. Поэтому модифицирующие добавки выбирались исходя из того, что их температуры плавления или размягчения находятся в интервале температур плавления полиэтилена (примерно 105°C).

Из известных способов получения полимерных композиций с улучшенными адгезионными свойствами наиболее часто встречается способ получения модифицированных полиолефинов путем прививки малеинового ангидрида (МА) [3–6]. Известные способы включают стадию прививки МА на полипропилен или полиэтилен с применением органических пероксидных или содержащих диазогруппы инициаторов, диспергируемых в расплав полиолефина вместе с МА.

В нашей работе в качестве модифицирующих добавок, повышающих липкость, были использованы производные на основе диспропорционированной канифоли и канифоли, модифицированной малеиновым ангидридом:

– КД – продукт взаимодействия канифоли с диэтилтриамином (температура размягчения 79–83°C, кислотное число 66);

– ГГКМА – продукт взаимодействия канифоли с гексиламином и гексанолом (вязкий продукт, кислотное число 129);

– ОКМА – модифицированный аддукт канифоли и малеинового ангидрида (температура размягчения 90°C);

– ГГКМА – продукт взаимодействия канифоли с гексиламином и малеиновым ангидридом (вязкий продукт).

По нашему мнению, полученные из лесохимического сырья добавки способны обеспечивать необходимый уровень взаимодействия с компонентами древесины, в том числе с лигнином, за счет наличия в их структуре кислотной группы и терпеноидного фрагмента. В свою очередь наличие в структурах модифицирующих добавок алифатического радикала различной длины позволит обеспечить совместимость добавки с макромолекулами полиэтилена.

Наиболее простой метод определения поверхностной энергии твердого тела основан на измерении краевого угла смачивания. Этим же методом оценивают смачиваемость поверхности субстрата расплавом адгезива. При измерениях краевого угла смачивания каплю жидкости наносят на поверхность твердого тела. В случае клеев-расплавов метод усложняется тем, что даже в расплавленном состоянии полимер имеет большую вязкость. В работе авторами была предпринята попытка решить эту проблему заменой высокомолекулярного полиэтилена

его аналогом – неполярным полиэтиленовым воском марки ПВ-200, который в сравнении с полимером обладает более низкой молекулярной массой и в расплавленном состоянии может быть нанесен в виде капли на поверхность субстрата.

Метод определения краевого угла смачивания включает следующие стадии. Навеска полиэтиленового воска ПВ-200 смешивается с модифицирующими добавками (ОКМА, КД, ГГКМА, ГГКМА) в количестве до 7% и получается расплав путем нагревания с постоянным перемешиванием навески на песчаной бане до полного расплавления компонентов (рис. 1, а). С помощью стеклянной палочки наносятся капли на поверхность шпона с высоты 10 мм (рис. 1, б).

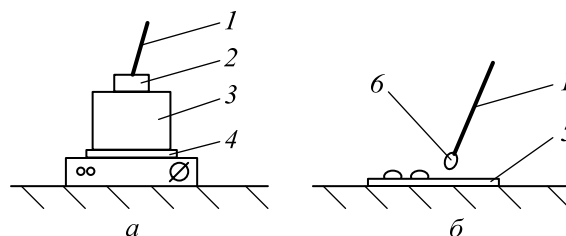


Рис. 1. Схема нанесения капли при определении краевого угла смачивания: 1 – стеклянная палочка; 2 – термостойкий стакан; 3 – песчаная баня; 4 – электрическая плитка; 5 – шпон; 6 – капля

Исследуемые образцы фотографировались с фокусным расстоянием 500 мм, используя эффект макросъемки, с выравниванием поверхности раздела фаз субстрат – газ в горизонтальную линию кадровой рамки фотоаппарата.

Для определения краевого угла смачивания воспользовались пакетом MatLab, в котором обрабатывались полученные фотографии. Определялось уравнение границы капли, которое достаточно достоверно описывается эллиптической кривой второго порядка и имеет вид

$$a_{22}y^2 + 2a_{12}xy + 2a_{13}x + 2a_{23}y + a_{33} = 0.$$

Коэффициенты  $a_{ij}$  в уравнении эллипса находились с помощью функции, представленной в работе [7].

Угол смачивания определяется из тангенса угла наклона касательной в точке раздела трех фаз  $(x_1, y_1)$  по уравнению

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}}{a_{12}x_1 + a_{22}y_2 + a_{23}}.$$

Результат работы программы для случаев, когда адгезив смачивает (а) и не смачивает (б) поверхность субстрата, можно оценить по рис. 2.

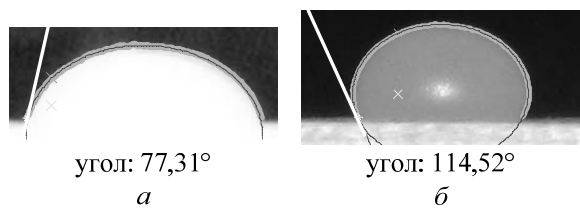


Рис. 2. Примеры определения краевого угла смачивания модифицированным (а) и немодифицированным (б) воском ПВ-200

Все использованные в работе добавки изменяют поверхностную энергию полимерного связующего, увеличивая смачиваемость древесного шпона. Наилучший эффект смачивания достигается при введении модифицирующих добавок ГГКМА, ГККМА и ОКМА в количестве 7%, при этом краевой угол смачивания снижается в 1,5 раза. При значительно меньшем (1–3%) введении добавки КД можно достигнуть эффекта снижения угла смачивания в 1,4 раза (рис. 3).

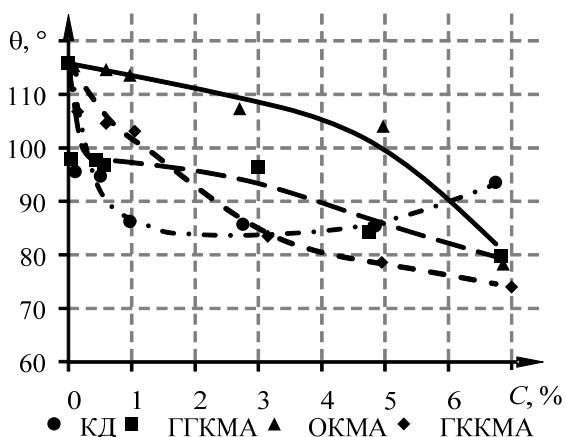


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания ( $\theta$ ) от концентрации ( $C$ ) модифицирующей добавки в ПВ-200

Прочность адгезионных соединений определяется не только смачивающей способностью и вязкостью адгезива, но и деформационными свойствами адгезивов и субстратов (различными в объеме и в приповерхностных слоях фаз) и возникающими в них при адгезионном контакте напряжениями.

По прочностным показателям также можно судить о совместимости модифицирующих добавок с полимером, как отмечалось выше. В ходе работы проводилось изучение влияния модифицирующих добавок на основе канифоли на прочностные свойства полиэтиленовых полимерных композиций марки 15803-020 (рис. 4).

Полимерные композиции получали вальцеванием при 150°C с последующим прессованием в пленочные образцы при 170°C.

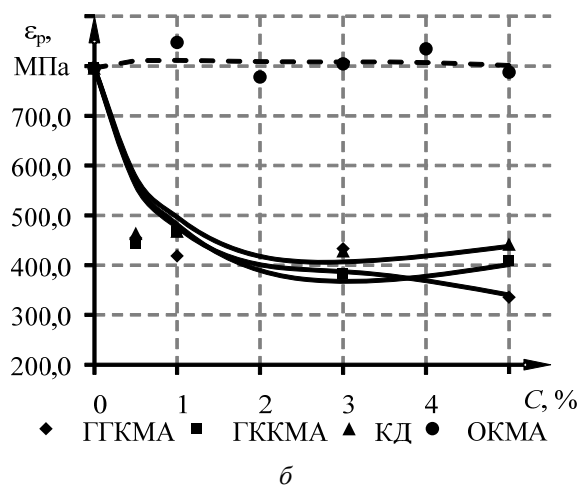
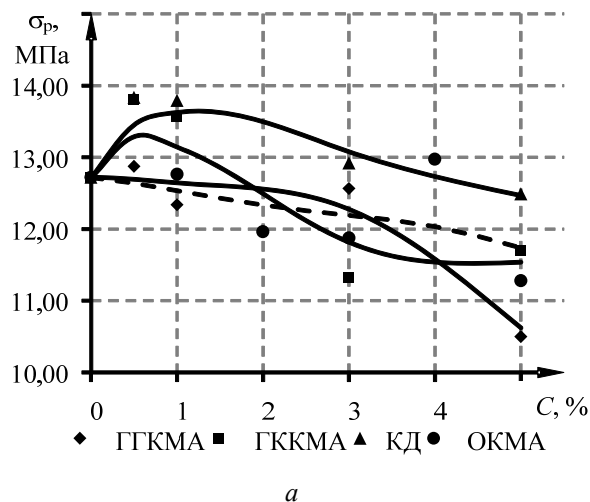


Рис. 4. Прочность (а) и относительное удлинение (б) при растяжении модифицированных пленок

Все представленные добавки имеют сложный характер влияния на прочность при растяжении модифицированных полиэтиленовых пленок, однако прослеживается тенденция к снижению прочностных свойств. Для добавок КД и ГГКМА зависимости прочности проходят через локальный максимум при концентрациях 0,5–1,0%.

Вводимые добавки, повышающие липкость и адгезионные свойства, по своей природе могут быть отнесены к пластификаторам ввиду их невысокой молекулярной массы. Введение пластификаторов в полимер ускоряет его упорядочение из-за изменения свободного объема кристаллизующейся системы и увеличения кинетической гибкости макромолекул, что приводит к некоторому увеличению прочности при растяжении [8]. Не обладая термодинамической совместимостью с полимером, модификаторы локализируются в межструктурной области полимеров, что способствует повышению плотности упаковки надмолекулярных структур, снижению подвижности проходных цепей макромолекул в неупорядоченных зонах. Такое распределение модификатора

в полимере может приводить к снижению относительного удлинения при растяжении, что согласуется с результатами работы [9, 10].

Хорошая совместимость с полимером наблюдается у модифицирующей добавки ОКМА, остальные добавки обладают достаточной эксплуатационной совместимостью, так как относительное удлинение при растяжении составляет на уровне 400%, а прочность при растяжении сохраняется выше значения в 11,3 МПа.

За величину, характеризующую адгезию, учитывая сложность методов ее определения и непрямую зависимость от многих факторов, в работе приняли такой параметр, как адгезионная прочность, которая может быть определена достаточно простыми разрушающими методами, в том числе по ГОСТ 14759. Результаты определения адгезионной прочности по методу определения прочности при сдвиге на образцах, склеенных внахлест, представлены на рис. 5.

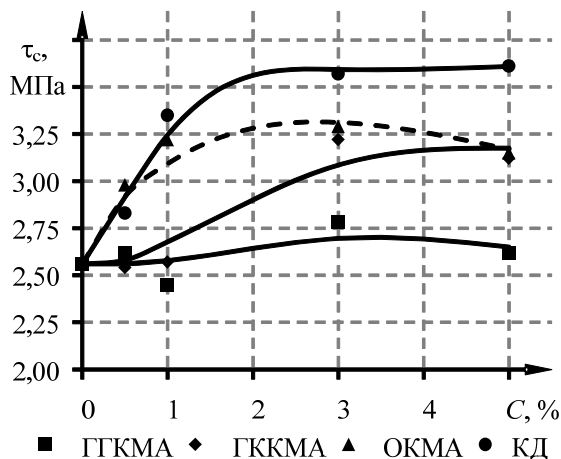


Рис. 5. Зависимость прочности при сдвиге ( $\tau_c$  от концентрации (С) модифицирующей добавки

Из графика видно, что для всех модифицирующих добавок максимум адгезионной прочности достигается уже при концентрации модифицирующей добавки, равной 3%. При этом добавка ГТКМА практически не увеличивает адгезионную прочность клеевого соединения. Наилучший эффект наблюдается у добавки КД, но так же могут быть использованы добавки ОКМА и ГККМА, которые дают эффект увеличения адгезионных свойств на 29 и 17% соответственно.

**Заключение.** С учетом того, что добавка ОКМА в количестве 3% приводит к увеличению адгезионной прочности и незначительно ухудшает физико-механические свойства полимерной композиции, она может быть

рекомендована для получения клеевой основы для модификации полиэтиленовой пленки при производстве слоистых композиционных материалов на основе шпона и термопластов.

### Литература

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
2. Рязанова, Т. В. Продукты переработки терпеноидов живицы / Т. В. Рязанова, Г. В. Тихомирова, И. С. Почкутов // Рос. хим. журнал. – Т. XLVIII, № 3. – 2004. – С. 95–107.
3. Ламинированный материал и способ его получения: пат. 2040404, Рос. Федерация, МПК В32В15/08 / П. Д. Хейес, Н. Д. Миддлтон; заявитель Карнауд Металбокс ПЛС. – № 4614273/05; заявл. 05.06.1989; опубл. 25.07.1995.
4. Композиционный материал: пат. 2074208, Рос. Федерация, МПК С08L97/02, С08L97/02, С08L23:26 / Н. С. Ениколопов, В. П. Волков, Л. О. Бунина, С. Н. Зеленецкий, М. Д. Сизова, Н. Ю. Артемьева; заявитель Институт синтетических полимерных материалов РАН. – № 93037034/04; заявл. 21.07.1993; опубл. 27.02.1997.
5. Способ модификации (со)полимеров этилена: пат. 2115665, Рос. Федерация, МПК С08F255/00, С08F222/06 / Г. Принчиотта, С. Делфино; заявитель Эникем С.п.А. – № 93048542/04; заявл. 30.07.1993; опубл. 20.07.1998.
6. Maleated high acid number high molecular weight polypropylene of low color: пат. 7683134, US, МПК С08F255/02, С08F8/46 / Т. D. Roberts, S. W. Сое; заявитель Eastman Chemical Company. – № 12/176641; заявл. 21.07.2008; опубл. 23.03.2010.
7. Fitzgibbon, A. Direct Least Square Fitting of Ellipses / A. Fitzgibbon, M. Pilu, R. B. Fisher // IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence. – 1999. – Vol. 21, No. 5. – P. 476–480.
8. Манделькern, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькern. – Л.: Химия, 1966. – 336 с.
9. Нечитайло, Н. А. Окисление и стабилизация / Н. А., Нечитайло, П. И. Санин // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 1972. – Т. 14, № 7. – С. 1491–1495.
10. Исследование влияния специфики межфазного взаимодействия на долговременную прочность и разрушение композиций полиэтилена с бутилкаучуком / Р. М. Алигулиев [и др.] // Высокомолекул. соединения. Сер. Б. – 1992. – Т. 34, № 4. – С. 3–8.

Поступила 27.02.2013



УДК 667.633.2

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

### ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Статья посвящена разработке и исследованию новых пленочных материалов на основе эпоксидных смол с улучшенными свойствами. Оценка защитных свойств определяется электрохимическими, а также физико-механическими методами исследования, что дает наиболее полное представление о коррозионных процессах, протекающих под лакокрасочной пленкой. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Article is devoted to development and research of new film materials on the basis of epoxy pitches with the improved properties. The assessment of protective properties is defined by electrochemical methods of research, and also with physic-mechanical that gives the most complete idea of the corrosion processes proceeding under a paint and varnish film. Data of researches allowed to correct covering structure for separate scopes for the purpose of achievement of high extent of protection of metal surfaces.

**Введение.** Эпоксидные материалы обладают превосходными эксплуатационными свойствами, благодаря чему они нашли применение для получения высококачественных защитных покрытий.

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров используют для получения ответственных покрытий различного назначения, химически стойких, водостойких, электроизоляционных и теплостойких покрытий. Их характеризует высокая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующих излучений, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели [1].

Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению защитных свойств лакокрасочных материалов на основе эпоксидных смол, которые ограничивают их более широкое использование в авиационной технике, а также в машино- и судостроении [2].

Химическое строение эпоксидных смол дает широкие возможности для регулирования их свойств путем введения модифицирующих добавок, что позволяет добиться максимального соответствия получаемого материала предъявляемым требованиям.

**Основная часть.** Целью данной работы являлась разработка и исследование новых пленочных материалов на основе эпоксидных диа-

новых смол с улучшенными защитными свойствами.

Объектом исследования была промышленно производимая эпоксидная смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ 6-10-607-78), представляющая 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. Раствор смолы Э-41 в смеси ксилола с ацетоном (смола Э-41р) применяется для изготовления лакокрасочных материалов различного целевого назначения. Смола Э-41р относится к среднемoleкулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Ее плотность – 1,03–1,06 г/м<sup>3</sup>. Продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилпропаном изображается формулой, представленной на схеме 1.

Физико-химические показатели смолы Э-41р приведены в табл. 1.

В качестве модифицирующего компонента применяли *n*-аминофенол (ПАФ):

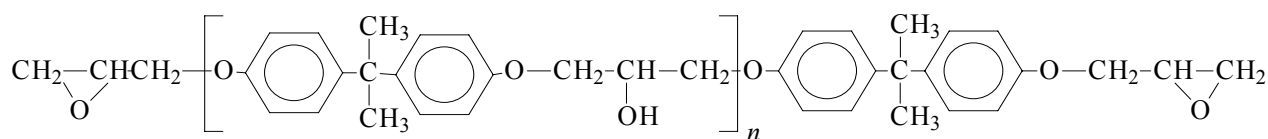
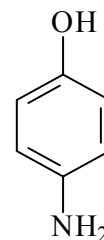


Схема 1

Таблица 1

## Физико-химические показатели смолы Э-41р

Наименование показателя	Норма по высшей категории качества
Внешний вид раствора смолы	Однородная прозрачная жидкость
Внешний вид пленки	Налив на стекле чистый. Допускается незначительная сечь
Цвет по йодометрической шкале, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> , не темнее	30
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 (ВЗ-4) с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0 ± 0,5)°С, с	80–130
Массовая доля нелетучих веществ, %	66 ± 2
Массовая доля эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу	6,8–8,3
Массовая доля иона хлора (в пересчете на сухую смолу), %, не более	0,0045
Массовая доля омыляемого хлора (в пересчете на сухую смолу), %, не более	0,25

Известно, что аминифенолы являются ингибиторами коррозии. Наличие в молекуле *n*-аминофенола ароматического кольца и функциональных амидных и гидроксильных групп обуславливает принципиальную возможность использования этого соединения в качестве модификатора эпоксидного олигомера, позволяющего увеличить коррозионную стойкость покрытия.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в Э-41р 10%-ного раствора *n*-аминофенола в диметилформамиде в диапазоне концентраций 0,5–5,0 мас. % с последующим перемешиванием до однородной массы. Использовали отвердитель марки Э-45 (ТУ 6-10-1429-79 с измен. № 2) – раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в ксилоле – в количестве 14% от массы сухого остатка смолы. Из вышеуказанных растворов отливали пленки на различные подложки. Отверждение модифицированных эпоксидиановых композиций проводили при температуре 110°С в течение 140 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 покрытия после ударного воздействия прибором «Удар-Тестер», оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения надрезов. Состояние покрытий сравнивают со стандартной классификацией, измеряют в баллах.

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 (измеряемый в сантиметрах) основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на об-

разец и реализуется с помощью прибора «Удар-Тестер», который предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий.

Твердость лакокрасочных покрытий определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Сущность метода заключается в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием. Твердость определяется отношением числа колебаний образца с покрытием к числу колебаний образца без покрытия.

Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства ШГ1 (ISO 1519, ГОСТ 6806–73) путем изгиба образца с покрытием вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется, либо отслаивается. В этом случае лакокрасочное покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается. Отсчет ведется в радиусах изгиба в миллиметрах.

Как видно из данных табл. 2, при температуре отверждения 110°С полученных модифицированных композиций при содержании модификатора от 0,5 до 2,0% наблюдается улучшение твердости покрытий, адгезии и увеличение прочности при ударе.

Защитные свойства лакокрасочных покрытий определяются суммой физико-химических свойств, которые могут быть сведены к четырем основным характеристикам:

- электрохимические и изоляционные свойства покрытий;
- способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных агентов к металлической поверхности;
- способность покрытий, содержащих пленкообразующее, пигмент или ингибитор, пассивировать или электрохимически защищать металл;
- адгезионные и механические свойства покрытий.

Таблица 2

**Адгезионные и прочностные свойства эпоксидиановых покрытий на стальных субстратах  
(прогрев 110°C, 140 мин)**

Содержание ПАФ, %	Твердость, отн. ед.	Адгезия к стали, баллы	Прочность при ударе, см
0,0	0,66	1	2,5
0,5	0,69	0	5,0
1,0	0,73	0	10,5
2,0	0,70	0	7,5
3,0	0,67	1	3,0
4,0	0,63	2	6,0
5,0	0,47	2	1,0

Все эти свойства связаны между собой и оказывают друг на друга взаимное влияние. Ухудшение, например, свойств пленки как диффузионного барьера немедленно приведет к уменьшению адгезии вследствие развития коррозионного процесса под пленкой. Поэтому сама по себе адгезия, как бы высока она ни была, не может обеспечить длительную защиту металла от коррозии. Точно так же не могут обеспечить длительную защиту покрытия с высокими диффузионными ограничениями, но со слабой адгезией [3].

Нанесение лакокрасочных покрытий – один из самых распространенных и надежных способов защиты металлических поверхностей от коррозии и придания декоративной отделки поверхности.

Известно, что на испытание защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях уходит много времени, что не удовлетворяет требованиям ни разработчиков, ни производителей. Ускоренные испытания позволяют получить информацию о стойкости покрытия в условиях его принудительного разрушения, моделирующего естественный механизм старения за короткое время испытания. В качестве таких ускоренных методов испытания применяют электрохимические методы.

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменением величины тока, проходящего через раствор [4].

Для оценки защитных свойств и выбора концентрации модификатора в полимерном покрытии в работе использовано изучение вре-

менной зависимости стационарного потенциала системы металл – покрытие и снятие анодных поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы металл – покрытие проводили в 0,5% HCl при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Снятие анодных поляризационных кривых в 0,5% HCl проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора задающего напряжения ПР-8 в потенциостатическом режиме. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Перед снятием анодной поляризационной кривой определяли величину равновесного потенциала системы металл – покрытие в течение 5 мин. Анодную поляризацию проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин.

По наклону тафелевского участка поляризационной кривой в координатах  $E - \lg i$  определяли значение коэффициента  $b$  [5]:

$$b = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}$$

Плотность тока коррозии в системе металл – покрытие определяли графически путем пересечения значения стационарного потенциала, измеренного в течение 24 ч (E24), и прямолинейного участка анодной поляризационной кривой, который при необходимости экстраполировали.

Зависимости стационарного потенциала системы металл – покрытие в течение 24 ч представлены на рис. 1. Смещение значений стационарных потенциалов корродирующих систем основа – покрытие в электроотрицательную сторону с течением времени может быть обусловлено облегчением анодной реакции ионизации металла ввиду влагонепроницаемости покрытия и повышения его проводимости.

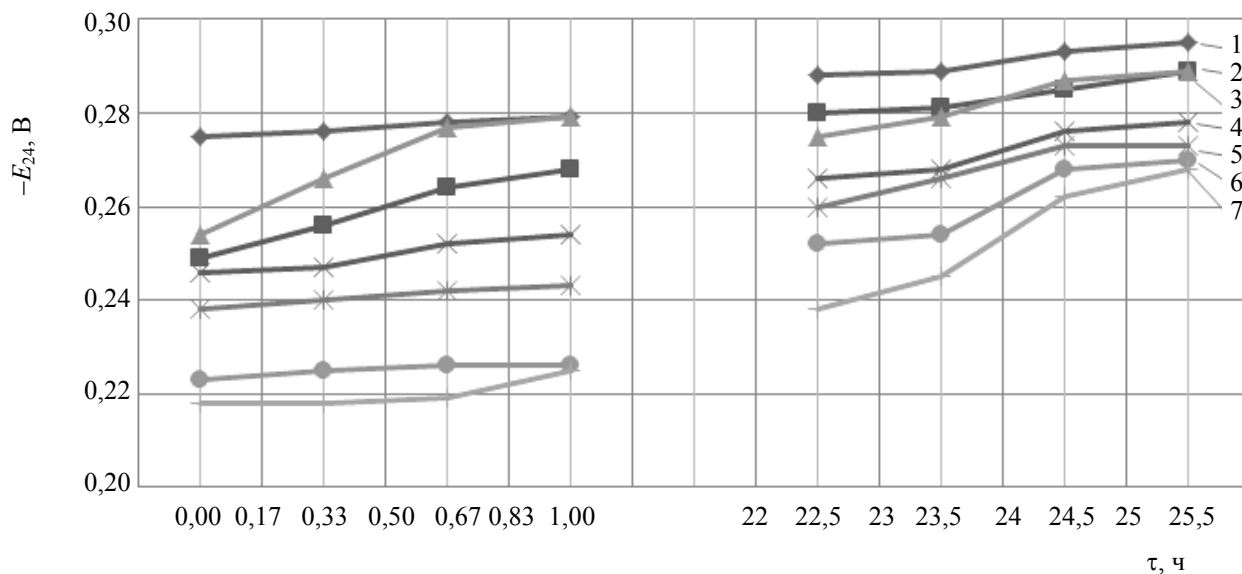


Рис. 1. Зависимости стационарного потенциала системы основа – покрытие в 0,5% HCl:  
 1 – углеродистая сталь 08кп; 2 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 0,5% модификатора;  
 3 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 1% модификатора; 4 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 2% модификатора;  
 5 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 3% модификатора; 6 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 4% модификатора;  
 7 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 5% модификатора

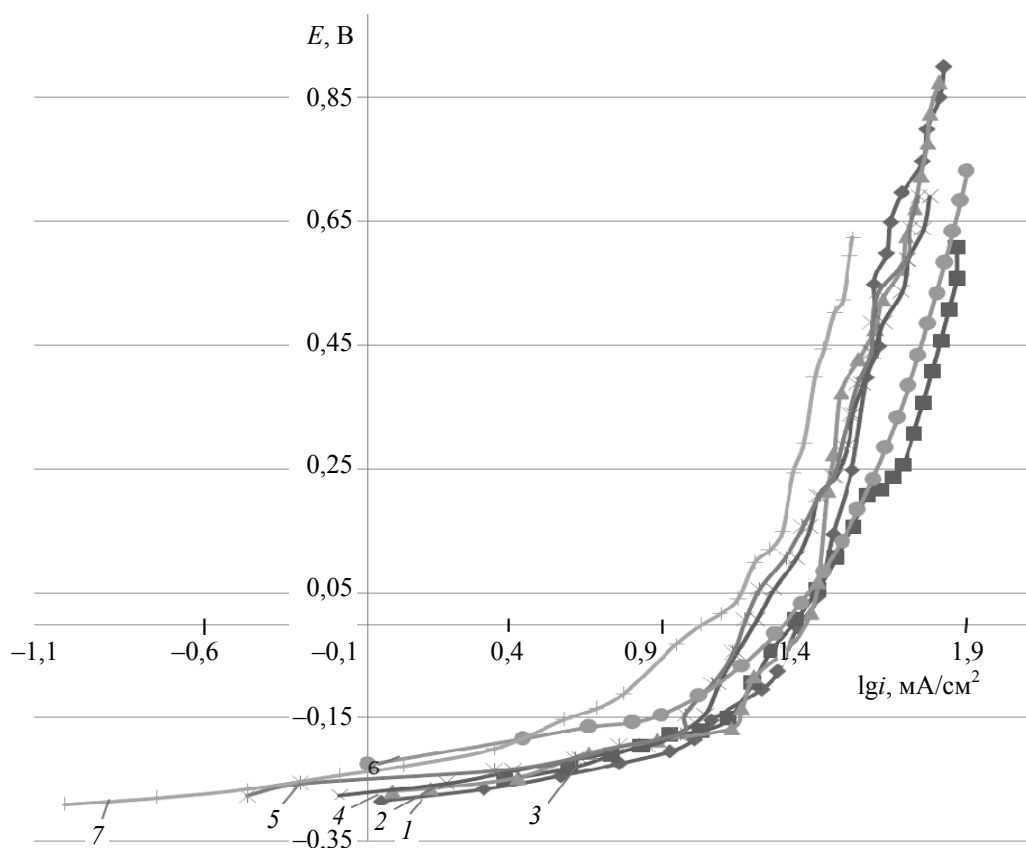
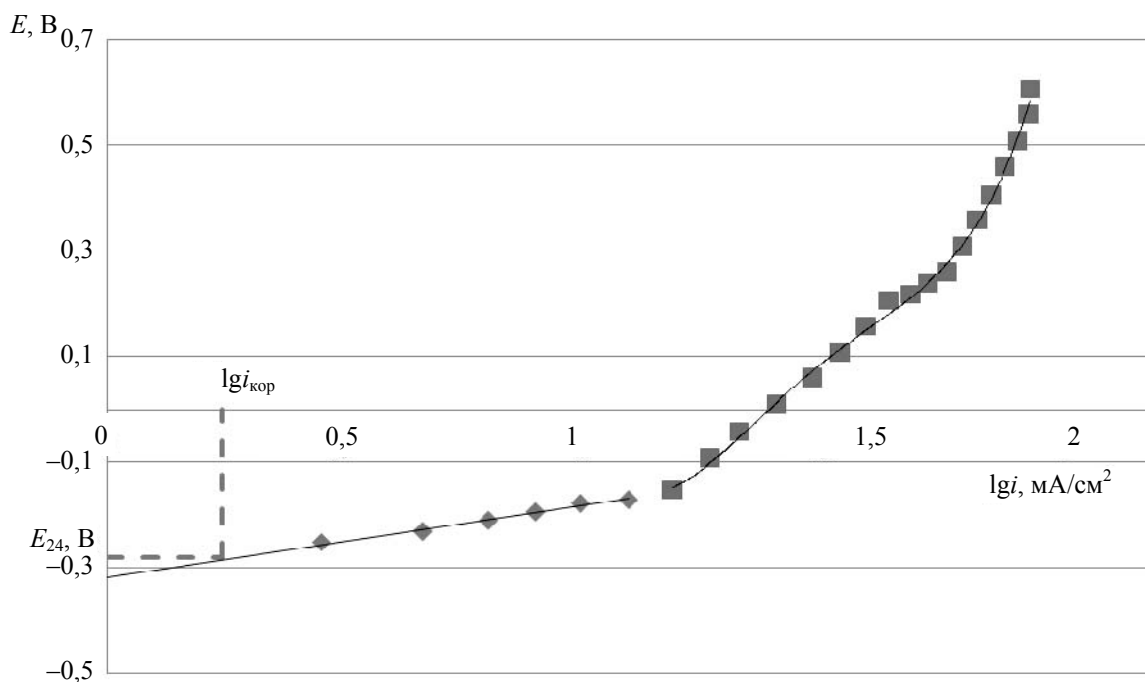


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые в полулогарифмических координатах:  
 1 – основа (сталь 08кп); 2 – сталь 08кп – ЛКП + 0,5% модификатора;  
 3 – сталь 08кп – ЛКП + 1% модификатора; 4 – сталь 08кп – ЛКП + 2% модификатора;  
 5 – сталь 08кп – ЛКП + 3% модификатора; 6 – сталь 08кп – ЛКП + 4% модификатора;  
 7 – сталь 08кп – ЛКП + 5% модификатора



$$E_{24} = -0,275 \text{ В}; i_{\text{кор}} = 1,62 \text{ mA/cm}^2, t = 19^\circ\text{C}$$

Рис. 3. Анодная поляризационная кривая. Образец – основа (сталь 08 кп) + 1% модификатора

Для образцов с оксидным полимерным покрытием стационарный потенциал принимает более электроположительное значение по сравнению с углеродистой сталью. С увеличением концентрации модифицирующей добавки *n*-аминофенола в покрытии смещение потенциала достигает 30 мВ.

Результаты по исследованию анодного поведения стали с исследуемым полимерным лакокрасочным покрытием в растворе 0,5% HCl представлены на рис. 2.

Для образцов с ЛКП с содержанием модификатора 0,5–5,0% в области потенциалов –0,2–0,3 В наклоны tafelевских участков всех анодных кривых примерно одинаковы (табл. 3). Это позволяет предположить, что механизм активного растворения железа в порах полимерного покрытия не изменяется, а торможение процесса

обусловлено уменьшением эффективной поверхности растворяющегося металла.

Вводимый в покрытие органический модификатор *n*-аминофенол имеет две функциональные группы с атомами, содержащими неподеленные электронные пары, за счет которых облегчается его адсорбция на железе, которое относится к переходным металлам со свободной *d*-орбиталью. В присутствии *n*-аминофенола в полимерном покрытии уменьшается эффективная поверхность растворяющегося металла и тормозится анодный процесс.

Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых (рис. 3) до значения измеренного стационарного потенциала позволяет определить скорость коррозии.

В табл. 3 приведены стационарные потенциалы и скорости коррозии систем металл – покрытие.

Таблица 3

**Стационарные потенциалы и скорость коррозии системы сталь 08 кп – оксидное покрытие в 0,5% HCl**

Исследуемый образец	$E$ , В	$lgi$ , $\text{mA/cm}^2$	$i$ , $\text{mA/cm}^2$	$b$ , В	Процент модификатора
Углеродистая сталь 08кп	–0,288	0,29	1,95	0,1346	–
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 0,5М	–0,28	0,24	1,74	0,1130	0,5
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 1,0М	–0,275	0,21	1,62	0,0978	1
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 2,0М	–0,266	0,18	1,51	0,0911	2
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 3,0М	–0,26	0,15	1,41	0,0572	3
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 4,0М	–0,252	0,11	1,29	0,0434	4
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 5,0М	–0,238	–0,05	0,89	0,0328	5

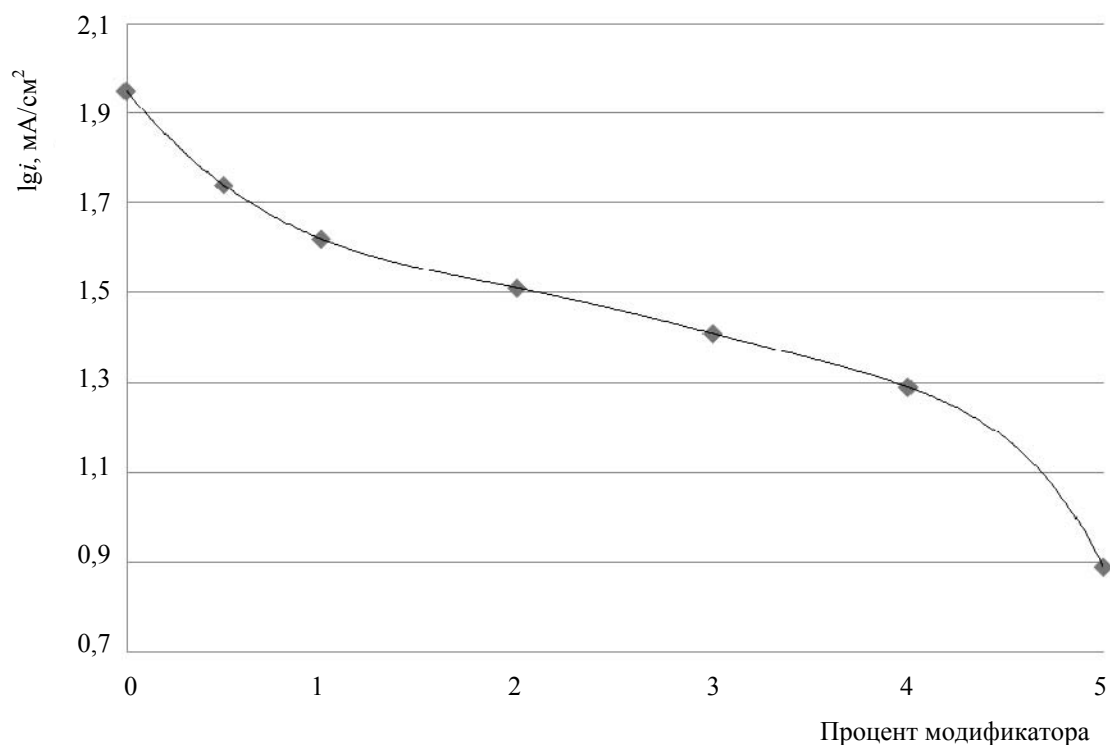


Рис. 4. Зависимость тока коррозии от процентного содержания модификатора

Из полученных данных можно сделать вывод, что полимерные покрытия тормозят коррозию углеродистой стали 08 кп, которая в 0,5% HCl корродирует со скоростью 1,95 mA/cm<sup>2</sup>. Нанесение эпоксидного полимерного покрытия с содержанием модификатора *n*-аминофенола 0,5–5,0% снижает скорость коррозии стали в 1,1–2,2 раза.

С увеличением концентрации модификатора *n*-аминофенола в полимерном покрытии повышается коррозионная стойкость системы, при этом плотности тока коррозии уменьшаются (рис. 4), а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что полимерные лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных смол тормозят коррозию углеродистой стали.

**Заключение.** Введение модификатора *n*-аминофенола с концентрацией 0,5–5,0 мас. % в полимерное эпоксидное покрытие позволяет повысить коррозионную стойкость системы в 0,5% HCl, при этом плотность тока коррозии стали 08кп уменьшается с 1,95, до 0,89 mA/cm<sup>2</sup>, а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов. Нанесение эпоксидного полимерного покрытия с модификатором в количестве 5% снижает скорость коррозии углеродистой стали марки 08кп в 0,5% HCl в 2,2 раза. При добавлении 0,5–2,0% модификатора также наблюдается улучшение физико-механических характеристик (улучшается прочность, адгезия и твердость покрытий).

Экспериментальные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств покрытий электрохимическими методами совместно с общепринятыми для лакокрасочной промышленности методами исследования позволила получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние на их протекание концентрации вводимого модификатора. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

### Литература

1. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – 268 с.
2. Киреева, В. Г. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол / В. Г. Киреева. – М.: НИИТЭХИМ, 1992. – 48 с. – (Обзорная информация / Сер. «Лакокрасочная промышленность»).
3. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
4. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов; под ред. И. В. Семенова. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
5. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.

Поступила 27.02.2013

УДК 678.074

**М. В. Журавлева**, аспирант (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**Э. Т. Крутько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДА-6 N,N'-БИС-МАЛЕАМИДОКИСЛОТОЙ**

Статья посвящена получению и исследованию композиций на основе промышленно производимого полиамида-6, модифицированного N,N'-бис-малеамидокислотой метафенилендиамина. Наличие в макромолекулах полиамидов реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминоксильных групп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров. В результате использование в качестве модифицирующей добавки в системе алифатического полиамида-6 бис-амидокислоты обеспечивает улучшение прочностных свойств и термических характеристик полимерного материала.

Article is devoted to receiving and research of compositions on the basis of industrially made polyamide-6 of modified N,N'-bis-maleamidoacid metaphenylenediamine. Existence in macromolecules of polyamides reactive carboxyl, amide and amino groups of the groups, capable to interact with multifunctional monomeric and oligomer modifiers, gives the chance of receiving the materials possessing properties of sewed polymers. As a result use as a modifying additive in system of aliphatic polyamide-6 an bis-amidoacid provides improvement of strength properties and thermal characteristics of a polymeric material.

**Введение.** В связи с постоянно возрастающими требованиями машиностроительных отраслей новой техники к полимерным материалам, в том числе создаваемым на основе алифатических полиамидов, до настоящего времени остаются актуальными задачи улучшения эксплуатационных свойств этих полимеров, включая повышение термо- и термостойкости, устойчивости к воздействию термоокислительных и агрессивных сред, адгезионных характеристик к различным субстратам. Физические свойства алифатических полиамидов в основном обуславливаются сильным межмолекулярным взаимодействием за счет водородных связей, которые образуются между амидными группами соседних макромолекул. При получении полиамидов необходимо вводить регуляторы (стабилизаторы) молекулярной массы, в качестве которых используют уксусную, адипиновую кислоты (как наиболее дешевые и доступные), а также амины, соли моноаминов и монокарбоновых кислот или N-алкиламины монокарбоновых кислот [1]. Полиамиды, как и другие полимеры, полидисперсны. Наряду с макромолекулами большой длины в составе полимера содержатся и низкомолекулярные амиды с небольшим числом элементарных звеньев в молекулах (олигомеры). Они содержат концевые амино- и карбоксильные группы. Кроме того, олигомеры амидов могут существовать и в циклической форме. Механизм их образования до сих пор не ясен. Однако экспериментально доказано, что в отсутствие воды циклические олигомеры не

способны к полимеризации, но легко превращаются в полиамид в присутствии воды. В этой связи использование добавок, которые в процессе переработки полиамида могут выделять малые количества влаги, может быть весьма полезным для улучшения эксплуатационных свойств материалов, изделий и покрытий на основе полиамидов. Одним из эффективных путей целенаправленного регулирования свойств промышленно выпускаемых полиамидов является их химическая модификация полифункциональными реакционноспособными соединениями [2–5]. Наличие в макромолекулах полиамидов реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминоксильных групп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров. Так, установлено, что имидосодержащие соединения, в частности N,N'-бис-малеинимиды, являются эффективными модификаторами многих полимеров, в том числе и полиамидов [6]. Сведения же об использовании в качестве модификаторов промежуточных соединений их синтеза N,N'-бис-малеинамидокислот в научной литературе не обнаружены.

**Основная часть.** Целью данной работы является получение и исследование композиций на основе полиамида-6 (ПА-6), промышленно производимого на ОАО «Гродноазот» (г. Гродно, Республика Беларусь) (ОСТ 6-06-09-93), модифицированных промежуточным продуктом синтеза N,N'-метафенилен-бис-малеинимида (ФБМИ) –

N,N'-бис-малеамидокислотой метафенилендиамина (ФБМАК). Модифицирующий реагент вводился в ПА-6 в дозировках 5–10 мас. %. Выбор ФБМАК, как и ранее ФБМИ [6], обусловлен их высокой реакционной способностью, связанной с содержанием в молекулах реагентов двойных связей, способных раскрываться при термо- или фотообработке с образованием пространственной шитой структуры полимера [6]. Физико-механические свойства ПА-6 представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Физико-механические характеристики ПА-6

Наименование показателя	Норма по высшей категории качества
Цвет	От белого до светложелтого цвета
Количество точечных включений на 100 г продукта, шт.	Не более 8
Размер крошки, мкм	1,5–4,0
Массовая доля влаги, %	0,03–2,00
Относительная вязкость, дл/г	2,20–3,50
Массовая доля экстрагируемых веществ, %	1,0–3,0
Температура плавления, °С	214–220

Получение ФБМАК осуществляли взаимодействием эквимольных количеств метафенилендиамина с малеиновым ангидридом при 20–25°C путем постепенного прибавления к раствору диамина в минимальном количестве растворителя – диметилформамида стехиометрического количества малеинового ангидрида. Для получения соответствующего бис-малеинида проводили вторую стадию (имидазацию) бис-амидокислоты нагреванием ее в имидазирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида и ацетата натрия в соотношении 2,5 : 0,5 моль на моль бис-амидокислоты при 70–90°C. По окончании имидазации (примерно через 2,5 ч нагревания) ФБМИ выделяли и перекристаллизовывали из смеси этилового и *n*-пропилового спиртов, взятых в соотношении 1 : 1. Необходимо отметить, что выход промежуточного продукта – ФБМАК – на первой стадии синтеза составляет 85–90%, а конечного продукта после имидазации (ФБМИ) – лишь 50–60%. Температура плавления синтезированного N,N'-метафенилен-бис-малеинида составляла 203°C, что соответствовало литературным данным [7]. ФБМАК при нагревании в процессе определения температуры плавления переходит в ФБМИ и температура плавления этого соединения четко не фиксируется.

Получение ФБМАК и ФБМИ осуществляется по схеме 1.

Важно отметить, что перспектива использования в качестве модифицирующего компонента полиамида-6 ФБМАК вместо ФБМИ позволит исключить из процесса синтеза ФБМИ стадию высокотратной химической циклодегидратации (имидазации) ФБМАК; кроме того, исключаются потери продукта в процессе его превращения в бис-имид на конечной стадии синтеза, а в процессе имидазации выделяется вода, способствующая разрушению циклических структур в системе полиамида.

Для изучения структуры полиамида-6, процессов, происходящих в системе полимера, а также оценки полноты расходования реакционноспособных групп ФБМАК при взаимодействии с amino- и amidными функциональными группами ПА-6 в ходе формирования трехмерной структуры при нагревании образцов проводили ИК спектроскопическое исследование с использованием ИК Фурье спектрометра Nicolet 7101 (США) в диапазоне 4000–300 см<sup>-1</sup> (разрешение 1 см<sup>-1</sup>) [8]. Кроме того, возможность формирования межмолекулярных шнуров подтверждали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [9–10]. Спектры ЭПР снимали с использованием модифицированного спектрометра РЭ-1306 с компьютерным обеспечением. Процесс нагревания полиамидных композиций, модифицированных ФБМАК, осуществляли в резонаторе спектрометра в интервале температур 20–250°C. Перед регистрацией спектров образцы охлаждали до комнатной температуры. В качестве внешнего стандарта использовали MnO, содержащий ионы Mn [9], в качестве метки – нитроксильные радикалы. Например, свидетельством более эффективного структурирования в системе полиамидных композиций, содержащих в качестве модифицирующих добавок ФБМАК, по сравнению с ФБМИ является то, что время корреляции стабильного нитроксильного радикала, вводимого в модифицированный ФБМАК ПА-6, возрастало с 23 · 10<sup>-10</sup> с (исходный немодифицированный П6) до 50 · 10<sup>-10</sup> с у полиамида-6, модифицированного 5 мас. % ФБМАК. Для ПА-6, модифицированного таким же количеством МФБИ, время корреляции нитроксильного радикала составляло значительно меньший период – 40 · 10<sup>-10</sup> с.

Сравнительный анализ ИК спектров поглощения полученных в безвоздушной среде композиций ПА-6 и ФБМАК различного состава (5–10 мас. % модифицирующей добавки ФБМАК) в расплаве полимера с последующим прогревом образцов при 150–210°C показал, что для модифицированных полимерных систем наблюдается снижение оптической плотности полос поглощения в области 1647 см<sup>-1</sup>, характерных для амидных групп.



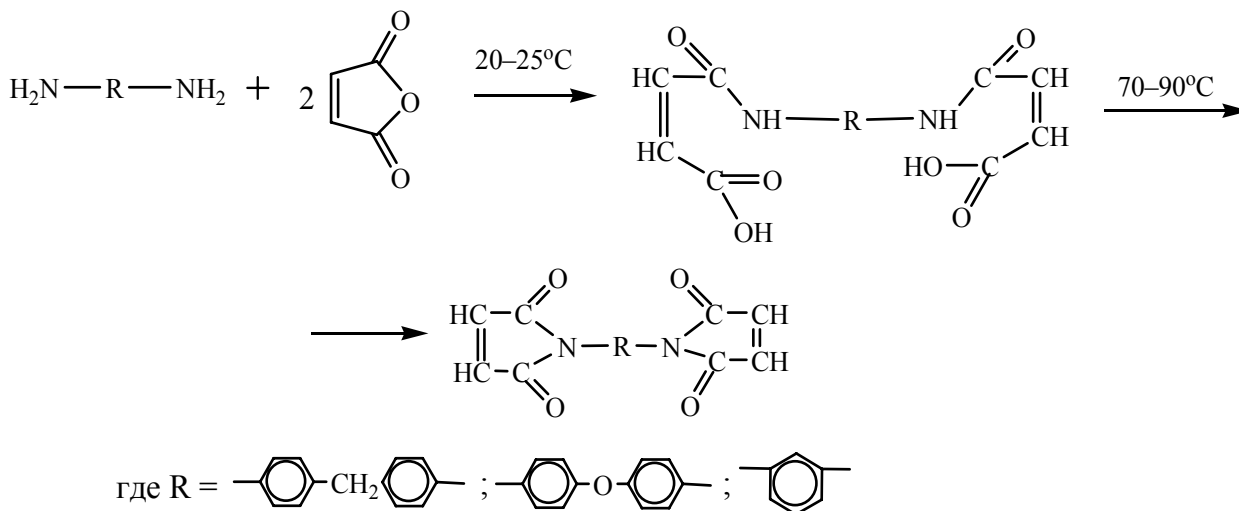


Схема 1

Вероятно, в процессе химической модификации ПА-6 бис-амидокислотой, также как и при модификации его соответствующим бис-имидом, протекают реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы ПА-6 как за счет взаимодействия карбоксильных групп бис-амидокислоты модификатора с концевыми аминогруппами полиамида (схема 2), так и за счет образования межцепных сшивок (схема 3) за счет раскрытия двойных связей образующегося в процессе термообработки при 150–200°C образцов полиамидных композиций. При этом не исключается и гомополимеризация ФБМИ, что обусловлено способностью двойных связей в ФБМИ активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода.

Эти процессы в совокупности приводят к изменению надмолекулярной структуры ПА-6, обуславливая улучшения механических, термических и адгезионных свойств полимера [6].

При практическом использовании ФБМИ существенное значение могут иметь их термохимические характеристики. В этой связи представлялось необходимым и целесообразным изучить термохимические характеристики ряда БМИ различного строения методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На кривых ДСК (рисунок) всех изученных БМИ, снятых в температурном интервале 20–400°C при скорости подъема температуры 10°C/мин, четко воспроизводятся два пика: эндотермический соответствует процессу плавления БМИ, а экзотермический – процессу раскрытия двойных связей.

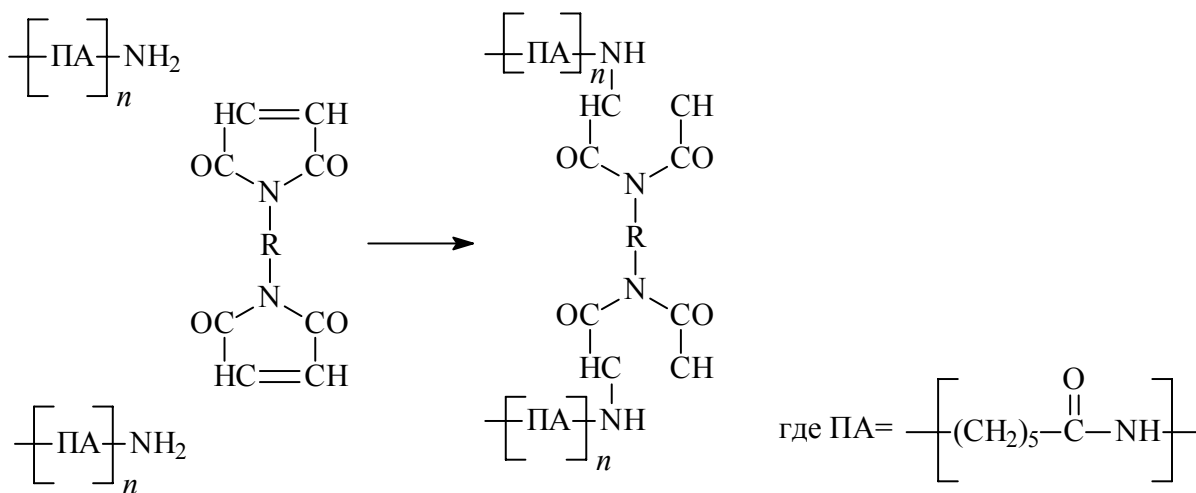


Схема 2

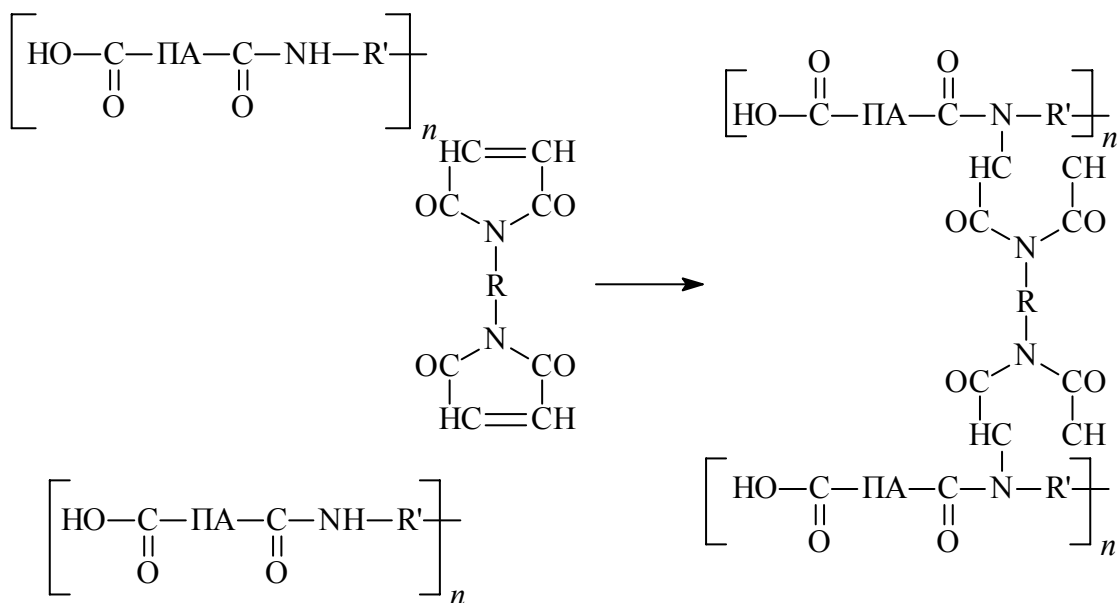
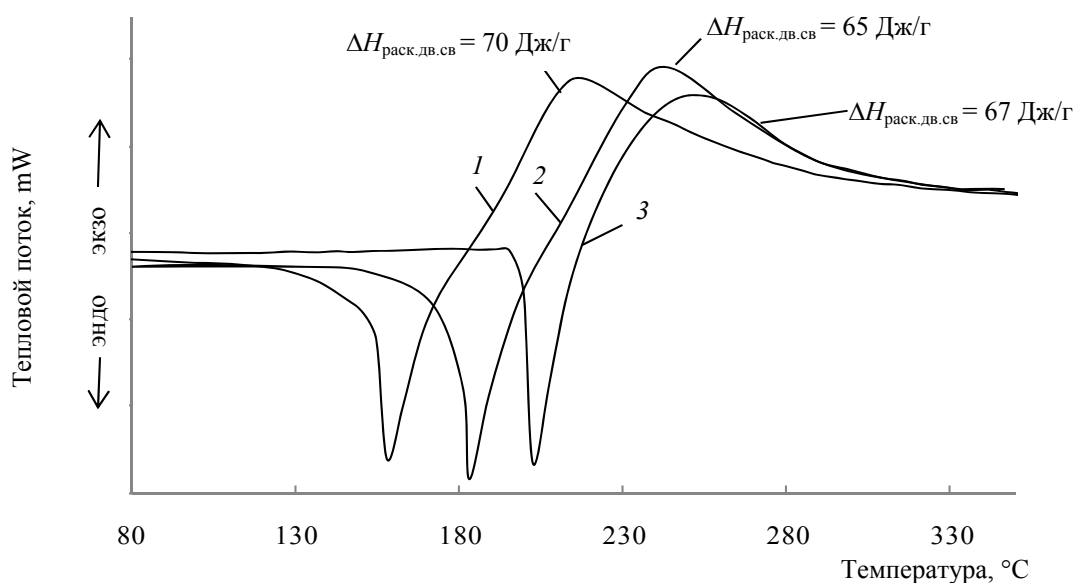


Схема 3

При этом положение пиков на температурной шкале соответствующих процессов зависит от химического строения соединений. Судя по величинам энтальпий раскрытия двойных связей, исследованные соединения по своим термохимическим характеристикам и, вероятно, по реакционной способности в реакциях, протекающих с раскрытием двойных связей, различаются незначительно. В связи с этим оправдано использование в качестве модифицирующего компонента алифатических полиамидов ФБМАК, ФБМИ на основании того, что этот компонент (МФБИ), а соответственно и МФБАК как его промежуточный

продукт, выпускаются в промышленных условиях и широко используются для производства большого ассортимента термостойких композиционных материалов, а также для повышения адгезии корда к резиновой массе при изготовлении различного вида шин для автомобильной промышленности.

Эффективность модифицирующего действия ФБМАК в процессах термоокислительной деструкции композиций ПА-6 оценивалась на образцах трех типов: модельных модифицированных ФБМАК порошкообразных композициях, пленках, литевых образцах.



Кривые ДСК БМИ:

1 – N,N'-дифенилметан-бис-малеинимид; 2 – N,N'-дифенилоксид-бис-малеинимид;  
3 – N,N'-м-фенилен-бис-малеинимид (ФБМИ)

Модельные модифицированные порошкообразные композиции ПА-6 готовились с целью проведения экспресс-анализа возможного стабилизирующего действия ФБМАК на полимерную матрицу. Их получали следующим образом: гранулы нестабилизированного ПА-6 помещали в смеситель, куда подавался азот для обеспечения бескислородной среды. Температуру повышали до 240°C и включали мешалку. При непрерывном перемешивании в расплав полимера вводили расчетное количество ФБМАК. Смесь перемешивали в течение 5 мин. Затем сливали в форму и охлаждали. После отверждения образец извлекали из формы и дробили при криогенной температуре (после выдержки в течение 10 мин в среде жидкого азота при -180°C) в тонкодисперсный порошок. Исследование термостойкости осуществляли с помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализа, проводимого на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей типа ОД-103 с регистрацией на фотобарабан. Среда испытания – воздух. Навеска образца – 200 мг, скорость нагревания в диапазоне 20–500°C – 5 град/мин. Энергия активации термоокислительной деструкции полимера  $E_d$  рассчитывалась по методу Бройдо [11–13] по данным динамической термогравиметрии, полученным на термоаналитической установке – модуле ТА-400 – фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в интервале температур 330–400°C. Калибровку прибора проводили по индиевому стандарту.

Лабораторные образцы полиамидных пленок толщиной 15–20 мкм отливали из растворов ПА-6 в муравьиной кислоте. Для получения растворов навеску полимера (2 г) с относительной вязкостью 2,8 (определяли в растворе концентрированной серной кислоты) растворяли при комнатной температуре в 28 мл муравьиной кислоты, после чего в раствор вводили расчетное количество ФБМАК и тщательно перемешивали. Затем на обезжиренные и высушенные стеклянные пластинки методом полива через фильеру с регулируемым

зазором наносился слой пленкообразующей композиции. Стеклянные пластинки помещали строго горизонтально в вакуумный сушильный термощкаф, где при остаточном давлении 2 мм рт. ст. и температуре не выше 30°C в течение 4–5 ч удалялся растворитель. Сформированную на стеклянной подложке полиамидную пленку снимали и подвергали исследованиям.

Образцы получали также методом литья под давлением следующим образом: модификатор ФБМАК в количестве 5–10 мас. % от массы ПА-6 наносили на гранулы полимера без термостабилизатора с относительной вязкостью 2,8 методом опудривания. Опудренные гранулы засыпали через бункер в литьевую машину, где они расплавлялись. Из расплавленной массы отливали двухсторонние лопатки с рабочей частью 50×10×3 мм. Экспериментальные образцы через сутки после их изготовления помещали в термокамеру со свободной циркуляцией воздуха, где выдерживали при температуре 150°C в течение заданного времени (30–210 ч). Определения разрывной прочности образцов осуществляли методом растяжения по ГОСТ 112–80 на разрывной машине Т 2020 ДС 10 SH (Alpha Technologies UK, США) при комнатной температуре и скорости перемещения захватов 100 мм/мин. Судя по результатам измерений разрывной прочности образцов, приведенным в табл. 2, формируемая на стадии термической обработки полиамидных композиций сетчатая структура алифатического полиамида-6 за счет реакционноспособных групп ФБМАК (содержание в композиции 5–10 мас. %) и функциональных групп ПА-6 предопределяет более высокие показатели термостойкости (температура термоокислительной деструкции  $T_d$  возрастает на 10–15°C) и деформационно-прочностных свойств (прочность при разрыве возрастает почти на 10 МПа у исходных модифицированных образцов, составляя 64,0–68,0 МПа) по сравнению с немодифицированным ПА-6 (59,0 МПа) и сравнима с ПА-6, модифицированным бисмалеинимидом (ФБМИ).

Таблица 2

**Прочность при разрыве ПА-6 и модифицированных МФБИ и МФБАК образцов ПА-6 после термоокисления на воздухе при температуре 150°C в течение 30–210 ч**

Материал	Прочность при разрыве, МПа								$T_d, ^\circ\text{C}$	$E_d,$ кДж/моль
	исходная	после термоокисления на воздухе в течение, ч								
		30	60	90	120	150	180	210		
ПА-6	59,0	50,0	49,0	41,0	35,5	30,5	23,0	18,6	275	120
ПА-6 + 5 мас. % ФБМАК	64,0	66,5	64,0	61,4	61,0	61,5	61,0	60,0	285	135
ПА-6 + 10 мас. % ФБМАК	68,0	69,0	69,5	62,4	62,0	63,4	63,0	61,0	290	148
ПА-6 + 5 мас. % ФБМИ [6]	63,4	64,6	63,0	62,6	62,0	62,0	61,4	60,7	287	141

Важно отметить, что ФБМАК, также как и ФБМИ, оказывает термостабилизирующее действие на полиамид-6 при различных температурно-временных экспозициях образцов полимерных композиций. Расчет энергии активации термоокислительной деструкции полученных образцов ( $E_d$ ) также свидетельствует о формировании в структуре матрицы полиамида-6 поперечных сшивок за счет модифицирующих добавок МФБАМ и МФБИ, возрастая в зависимости от содержания модификатора ФБМАК от 135 до 148 кДж/моль.

Как видно из табл. 2, модифицированный бис-малеамидокислотой полиамид-6 обладает не только улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с исходным ПА-6, но и более высокой устойчивостью к воздействию температурно-временных полей.

**Заключение.** Таким образом, использование в качестве модифицирующей добавки в системе алифатического полиамида-6 бис-амидокислоты (ФБМАК) обеспечивает улучшение прочностных свойств и термических характеристик полимерного материала на основе ПА-6 практически в тех же пределах, что и ранее использующийся для этих же целей ФБМИ [6].

### Литература

1. Кудрявцев, Г. И. Полиамидные волокна / Г. И. Кудрявцев, М. П. Носков, А. В. Волохина. – М.: Химия, 1976. – 259 с.
2. Новые термостабилизаторы полиамида-6 / Г. Хапугалле [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1999. – № 1 – С. 114–119.
3. Анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама и его сополимеризация с  $\omega$ -додекалактамом в присутствии ароматических полиимидов / Я. С. Выгодский [и др.] / Высокомолек. соед. Сер. А. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 885–891.
4. Анионная полимеризация  $\epsilon$ -каролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве макромолекулярных активаторов /

Я. С. Выгодский [и др.] / Высокомолек. соед. Сер. А. – 2003. – Т. 45, № 2. – С. 188–195.

5. Анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в присутствии ароматических диимидов / Я. С. Выгодский [и др.] / Высокомолек. соед. Сер. А. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1077.

6. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды / В. В. Биран [и др.]. // Доклады АН БССР. – 1983. – Т. 27, № 8. – С. 717–719

7. Синтез N,N'-бис-имидов ненасыщенных циклоалифатических дикарбоновых кислот / А. И. Воложин [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1974. – № 1. – С. 98–100.

8. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

9. Исследование методом ЭПР свободных радикалов в полиимидах / А. Г. Болдырев [и др.] // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 163, № 5. – С. 1143–1146.

10. Ингрэм, Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии / Д. Ингрэм; под общ. ред. Я. И. Ажипы, Л. П. Каюшина. – М.: Мир, 1972. – 296 с.

11. Broido, A. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido, A. Semple // I. Polym. Sci. Part A. 2. – 1969. – Vol. 7, No. 10. – P. 1761–1773.

12. Прокопчук, Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии / Н. Р. Прокопчук // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1984. – № 4. – С. 119–121.

13. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 13330–2002. – Введ. 28.06.02. – Минск: Технический комитет по техническому нормированию и стандартизации в строительстве; Министерство архитектуры и строительства, 2002. – 8 с.

Поступила 27.02.2013

УДК 678.029.46

**Р. М. Долинская**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Т. Д. Сви́дерская**, научный сотрудник (БГТУ);**Е. И. Щербина**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**С. Н. Марусова**, ведущий инженер (ОАО «Беларусьрезинотехника»);**Д. В. Русецкий**, кандидат технических наук, главный технолог (ОАО «Беларусьрезинотехника»)

### ОТХОДЫ РЕЗИНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Статья посвящена исследованию возможности использования отходов резиновой промышленности – резиновой крошки – в составе эластомерных композиций. Изучено влияние размера крошки на свойства композиционного материала. В работе показано, что дисперсность резиновой крошки оказывает влияние на свойства резиновых изделий. Установлено, что для изготовления эластомерного композиционного материала целесообразно использовать крошку фракции 0,5–1,0 мм, так как применение крошки более мелкой фракции увеличивает себестоимость получаемых изделий, а использование крупных частиц приводит к ухудшению физико-механических показателей.

The article is sanctified to research of possibility of utilization of wastes of rubber industry – rubber crumb, in composition elastomeric compositions. Influence of size of crumb is studied on properties of composition material. It is in process shown that dispersion of rubber crumb has influence on properties of rubber products. It is set that for making of elastomeric composition material it is expedient to use the crumb of faction a 0,5–1,0 mm, as application of crumb of more shallow faction increases the prime price of the got wares, and the use of large particles results in worsening of physicomechanical parameters.

**Введение.** Резиновая промышленность относится к группе производств, занимающихся механической и механохимической переработкой сырья и материалов. Отходами производства резиновых изделий являются остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе изготовления продукции, не полностью утратившие свое качество, но не соответствующие стандартам.

Использование отходов резиновой промышленности позволяет не только организовать безотходное производство и решить экологические проблемы производства резинотехнических изделий, но и в течение короткого времени понизить себестоимость получаемой продукции. Вторичное использование отходов резинотехнических изделий (РТИ) является одной из важных материаловедческих, экономических и экологических проблем современной промышленности РТИ. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность создания полимерных композиций на основе отходов резиновой промышленности.

**Основная часть.** Резиновая крошка является одним из продуктов переработки вторичного резинового сырья (отходы резины, включая старые шины). Основным сырьем для получения резиновой крошки считают изношенные покрышки, так как более половины вырабатываемой резины в мире используется в производстве шин.

Измельченная резина в виде крошки широко применяется в различных областях, и прежде всего в качестве полноценной добавки к свежим резиновым смесям. Тонкодисперсная резиновая крошка в максимальной степени сохраняет эластические и прочностные свойства исходного материала. Композиции, содержащие измельченную резину, представляют собой дисперсию типа «полимер в полимере».

Резиновую крошку получают различных фракций от 0,2 до 4,0 мм, производят путем переработки утилизированных автомобильных покрышек и используют при укладке асфальта (для придания эластичности); в качестве эластичного наполнителя для спортивных полиуретановых покрытий; для засыпки в спортивные покрытия с искусственной травой; как наполнитель для резиновых смесей; в производстве кровельных материалов; в изготовлении битумных мастик; в качестве сорбента; для изготовления материалов тампонирувания скважин и гидроизоляций труб в нефтегазовой промышленности [1].

Нами были проведены исследования (табл. 1–3), направленные на разработку рецептур композиций с использованием отходов производств, предназначенных для изготовления различных резиновых изделий. В составе использовали крошку различных размеров: 0,2–1,0, 1,0–2,0 и 2,5–4,0 мм. В табл. 1–3 даны результаты проведенных исследований. Из них видно, что дисперсность резиновой крошки

оказывает большое влияние на свойства резиновых изделий. С уменьшением размеров крошки (табл. 1) возможно увеличение ее содержания в резиновых изделиях. При этом прочностные свойства материала возрастают (образцы № 1 и 3). Это становится возможным при использовании резиновой крошки с размером частиц в несколько микрон, что достигается при новейших способах измельчения, например с помощью абразивно-дискового измельчителя, в котором резиновая крошка измельчается в зазоре между двумя вращающимися в разные стороны абразивными кругами. Однако применение крошки мелкой фракции несет за собой увеличение затрат на ее изготовление, что влияет на себестоимость получаемых изделий, поэтому рациональнее использовать резиновые смеси на основе резиновой крошки дисперсностью 0,5–1,0 мм (табл. 2).

Использование резиновой крошки такой фракции позволяет получить эластомерный

композиционный материал с хорошими физико-механическими свойствами. Наилучшим комплексом свойств обладает образец № 3. На основе таких композиций можно изготавливать различные резиновые изделия широкого спектра назначения.

При исследовании влияния размера крошки на деформационные свойства композитов было установлено, что использование крупных частиц приводит к более существенному снижению относительного удлинения при разрыве, чем мелкие частицы (табл. 3). Причиной отрицательного влияния частиц большого размера на деформационные свойства композиционных материалов, вероятно, является недостаточная прочность связей в системе «полимер – полимер», а также то, что, вероятно, на поверхности крупной крошки происходит адсорбция пластификаторов и мягчителей, что в свою очередь негативно влияет на свойства полимерного материала.

Таблица 1

**Рецепты эластомерных композиций с использованием резиновой крошки фракции 0,2–1,0 мм**

Наименование компонентов	Образцы, массовые доли на 100 массовых долей каучука				
	1	2	3	4	5
Каучук СКМС-30 АРКМ-15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Резина дробленая (фракция 0,2–1,0 мм)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
Сера	7,0	7,3	8,0	8,3	9,5
Тиазол	5,0	4,7	4,0	3,7	3,5
Углерод технический П-803	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Кислота стеариновая	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Битум нефтяной БН 90/10	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Масло-мягчитель ПН-6ш	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Ангидрид фталевый	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<b>Физико-механические показатели композиций</b>					
Условная прочность при растяжении, МПа	1,8	2,1	2,7	2,3	2,2
Относительное удлинение при разрыве, %	72	78	80	64	61
Твердость по Шору А, ед. Шор А	70	75	80	80	80

Таблица 2

**Рецепты эластомерных композиций с использованием резиновой крошки фракции 1,0–2,0 мм**

Наименование компонентов	Образцы, массовые доли на 100 массовых долей каучука				
	1	2	3	4	5
Каучук СКМС-30 АРКМ-15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Резина дробленая (фракция 1,0–2,0 мм)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
Сера	7,0	7,3	8,0	8,3	9,5
Тиазол	5,0	4,7	4,0	3,7	3,5
Углерод технический П-803	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Кислота стеариновая	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Битум нефтяной БН 90/10	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Масло-мягчитель ПН-6ш	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Ангидрид фталевый	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<b>Физико-механические показатели композиций</b>					
Условная прочность при растяжении, МПа	1,6	1,8	2,4	2,0	1,9
Относительное удлинение при разрыве, %	80	75	69	58	50
Твердость по Шору А, ед. Шор А	70	75	80	80	80

Таблица 3

**Рецепты эластомерных композиций с использованием резиновой крошки фракции 2,5–4,0 мм**

Наименование компонентов	Образцы, массовые доли на 100 массовых долей каучука				
	1	2	3	4	5
Каучук СКМС-30 АРКМ-15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Резина дробленая (фракция 2,5–4,0 мм)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
Сера	7,0	7,3	8,0	8,3	9,5
Тиазол	5,0	4,7	4,0	3,7	3,5
Углерод технический П-803	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Кислота стеариновая	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Битум нефтяной БН 90/10	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Масло-мягчитель ПН-бш	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Ангидрид фталевый	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<b>Физико-механические показатели композиций</b>					
Условная прочность при растяжении, МПа	1,4	1,58	2,1	1,7	1,6
Относительное удлинение при разрыве, %	68	64	59	50	45
Твердость по Шору А, ед. Шор А	60	64	68	68	68

**Заключение.** По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что резиновая крошка является перспективным ингредиентом для создания новых неотвественных резиновых изделий. Для получения изделий заданного комплекса свойств целесообразно использовать крошку фракции 0,5–1,0 мм, так как применение крошки более мелкой фракции увеличивает себестоимость изделий, а исполь-

зование крошки в виде крупных частиц приводит к ухудшению физико-механических показателей.

**Литература**

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Химия, 2000. – 288 с.

*Поступила 27.02.2013*

УДК 541.18

М. А. Сазановец, аспирант (БГТУ);

А. В. Игнатенко, кандидат биологических наук, доцент (БГТУ)

**МЕТОД АНАЛИЗА СКОРОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

В статье проведен анализ скорости седиментации частиц в водных средах с использованием видеоинформации и обработки цифровых изображений. Кинетику седиментации частиц в модельных суспензиях и сточной воде изучали методом гравиметрии, а также методом видеозаписи осаждения частиц с помощью цифровой фотокамеры с последующей обработкой изображений в компьютерной программе *Adobe Photoshop CS3*. В результате проведенной работы установлено, что анализ гистограмм изменения яркости изображений позволяет быстро и с меньшей трудоемкостью, чем в гравиметрическом методе, определять скорость седиментации частиц в водных средах.

In this article is fulfilled the analyses of particles sedimentation velocity in water media with application of video information and pictures management. Kinetics of particles sedimentation in model suspensions and in wastewater were studied by gravimetric method and also by method of video recording of sedimentation with digital photo camera and pictures processing in computer program *Adobe Photoshop CS3*. In the result of research it was found that analyses of histograms of brightness make it possible to determine particles sedimentation velocity in water media with less time and labor expenditures than in gravimetric method.

**Введение.** Определение параметров гранулометрического состава частиц является важной задачей в разных областях науки и производства [1, 2].

Седиментационный анализ взвешенных частиц широко используется для характеристики уровня загрязнения сточных вод и оценки эффективности их очистки [3]. Сточные воды являются сложной гетерогенной системой, включающей водные растворы, коллоидные смеси, взвешенные вещества, разнообразные формы живых организмов: вирусы, бактерии, дрожжи, мицелиальные грибы, микроводоросли, простейшие и их ассоциаты [3, 4].

По размеру частиц дисперсные системы сточных вод разделяют на группы:

- молекулярно-дисперсные системы с размером частиц менее  $10^{-7}$  см. К ним относятся гомогенные молекулярные и ионные растворы органических и неорганических веществ. Их содержание в сточных водах городских очистных сооружений находится на уровне 10–50 мг/л;

- коллоидные системы с размером частиц  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  см; как и растворы веществ, обладают кинетической устойчивостью и не расслаиваются в воде. Их содержание в сточных водах может достигать сотен миллиграмм на литр;

- суспензии, эмульсии (частицы размером более  $10^{-5}$  см) (нефтепродукты: мазут, минеральные масла, растворители и т. п.), которые присутствуют в сточных водах в концентрации 50–300 мг/л;

- грубодисперсные системы с размером частиц более  $10^{-3}$  см (волокна, песок, глина и др.), могут находиться в сточных водах в концентрациях от 200–400 до 1000–3000 мг/л;

- микроорганизмы, а также паразиты. Они имеют размеры от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  см и по дисперсным

свойствам относятся к биологическим коллоидам, суспензиям и взвесям. Содержание микроорганизмов в сточных водах оценивается общим микробным числом (ОМЧ), варьирующим в интервале  $10^6$ – $10^8$  кл/см<sup>3</sup>. Загрязненность паразитами определяется по количеству цист лямблий и жизнеспособных гельминтов в единице объема воды и изменяется в интервале  $10^0$ – $10^2$  частиц/дм<sup>3</sup> [4].

Согласно классификации Л. А. Кульского [5], взвешенные компоненты сточных вод делятся на оседающие и не оседающие. Знание скоростей оседания взвешенных частиц позволяет определять их дисперсные, сорбционные, реакционные свойства. Поскольку крупные частицы медленно окисляются микроорганизмами, от них стараются избавиться на ранних стадиях очистки воды.

Седиментация – наиболее простой способ выделения из сточных вод грубодисперсных примесей, которые под действием гравитационной силы оседают на дне отстойника или всплывают на его поверхности при двухчасовом отстаивании воды.

Для анализа дисперсного состава сточных вод широкое применение получили гравиметрический и оптический методы анализа [2].

К недостаткам весового метода относится его высокая трудоемкость. Метод светорассеивания частиц обладает меньшей трудоемкостью, чем весовой метод, но требует специального оборудования и не позволяет анализировать слишком мутные среды.

**Основная часть.** Целью настоящей работы была разработка нетрудоемкого экспресс-метода анализа скорости седиментации частиц в водных средах с использованием видеоинформации и обработки цифровых изображений.



В качестве объектов исследования использовали водные суспензии бентонита и почвы с концентрациями  $C = 1\text{--}10$  г/л, а также сточные воды с концентрацией взвешенных частиц  $0,1\text{--}0,5$  г/л, определенной методом взвешивания сухого осадка.

Кинетику седиментации частиц изучали гравиметрическим методом, основанным на измерении массы осадка, осевшего на чашку весов, погруженную в жидкость [2], а также методом видеозаписи процесса осаждения частиц в водных суспензиях с помощью цифровой камеры *Canon Power Shot A3300 IS* с последующей обработкой изображений в компьютерной программе *Adobe Photoshop CS3*.

Цифровое изображение – матрица пикселей, имеющих разную яркость в зависимости от попавшего на них излучения. Каждый пиксель – фоточувствительный элемент, имеющий характерные размеры в зависимости от технологии изготовления матрицы. Минимальные значения пикселей для CMOS технологии составляют  $10 \times 10$  мкм [6–8].

Черно-белое (ахроматическое) цифровое изображение характеризуется рядом параметров: светлостью, яркостью и др. [7]. Светлость определяется долей белого света в изображении. Яркость изображения неизлучающих объектов с физической точки зрения характеризуется интенсивностью отраженного или рассеянного света, попавшего на матрицу фотоэлементов камеры от анализируемого объекта.

Гистограмма цифрового изображения характеризует зависимость числа пикселей от уровня их яркости. Она определяется величинами: общим числом пикселей в изображении; их средней яркостью; процентным содержанием числа пикселей, выбранной яркости и др.

В данной работе нами использован метод цифровой фотосъемки для анализа скорости седиментации частиц сточных вод и модельных систем.

На рис. 1 приведены цифровые изображения водной суспензии почвы в зависимости от времени ее отстаивания. Как из него видно, при осаждении частиц наблюдается осветление суспензии. Основной величиной для характеристики изображений в седиментационном анализе может служить яркость пикселей, которая отражает изменение светлости изображения в процессе осаждения взвешенных частиц.

Гистограммы изменения яркости изображений почвенной суспензии от времени оседания частиц приведены на рис. 2.

Как из него видно, вначале в изображении преобладали пиксели с яркостью черного цвета.

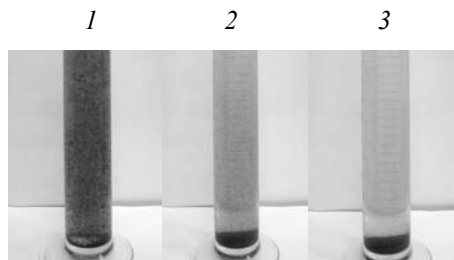


Рис. 1. Фотографии процесса седиментации частиц почвенной суспензии ( $C = 4$  г/л):  
1 – 30 сек; 2 – 2 мин; 3 – 5 мин

Затем в процессе осаждения взвешенных частиц доля таких пикселей снижалась, и максимум гистограммы смещался в сторону белого цвета.

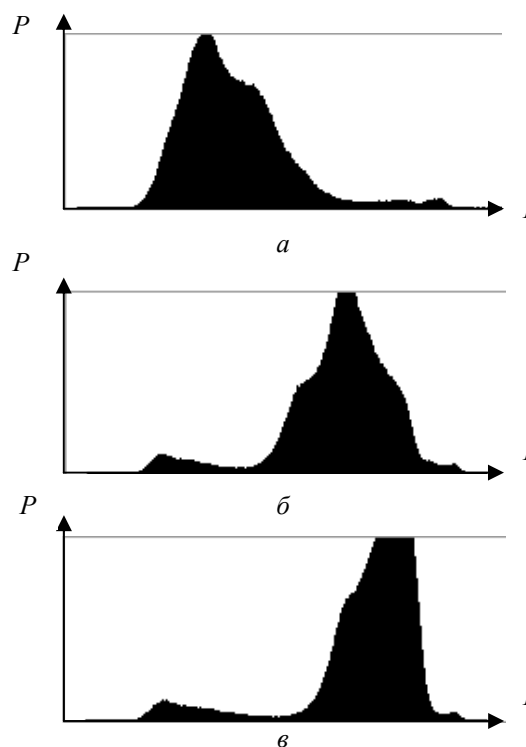


Рис. 2. Гистограммы яркости изображений почвенной суспензии от времени оседания частиц:  
а – 0; б – 2 мин; в – 5 мин;  $P$  – число пикселей определенного уровня яркости;  $I$  – уровень яркости

Запись кинетики изменения яркости изображений при осаждении частиц почвенной суспензии приведена на рис. 3.

Как из него видно, яркость светлых пикселей изображения с течением времени возрастает.

Это связано с тем, что частицы почвы имеют черный цвет и хорошо поглощают падающее на них излучение всех цветов. В результате в начальный момент времени в гистограмме изображения преобладают темные тона. По мере осаждения взвешенных частиц в изображении увеличивается содержание светлых тонов.

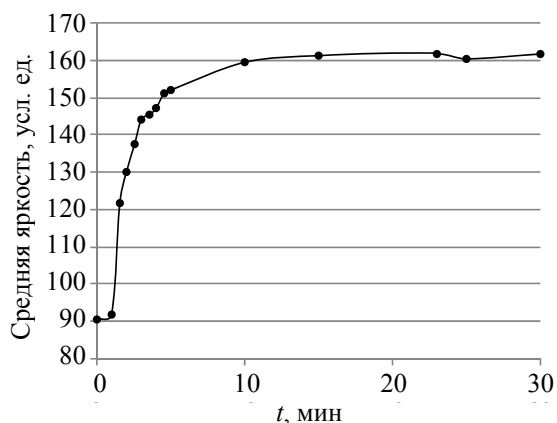


Рис. 3. Зависимость яркости изображений почвенной суспензии ( $C = 0,4\%$ ) от времени оседания частиц

В таблице приведены результаты анализа скорости оседания частиц в водной среде, определенной гравиметрическим методом и по данным изменения яркости цифровых изображений.

#### Характеристика скорости седиментации частиц гравиметрическим методом и методом анализа яркости изображений

Объект	Скорость оседания частиц, мин <sup>-1</sup>		Коэффициент корреляции
	Гравиметрический метод	Изменение яркости изображений	
1. Почвенная суспензия			
$v_1$	0,180	0,709	0,966
$v_2$	0,092	0,412	
$v_3$	0,046	0,310	
$v_4$	0,016	0,018	
2. Сточная вода			
$v_1$	0,044	0,022	0,955
$v_2$	0,038	0,014	
$v_3$	0,018	0,006	

Скорость изменения яркости изображения определялась по тангенсу угла наклона полученных кривых для различных фракций, отличающихся скоростью седиментации частиц.

Как видно из таблицы, между показаниями гравиметрического метода и данными анализа яркости изображений существует сильная прямая корреляционная зависимость, указывающая на достоверность полученных результатов и возможность их использования для анализа седиментационных свойств взвешенных частиц сточных вод.

**Заключение.** Проведен анализ цифровых изображений процесса седиментации взвешенных частиц и предложен экспресс-метод оценки скорости их осаждения по изменению яркости изображений. Метод отличается высокой оперативностью, низкой трудоемкостью и сопоставим по точности с гравиметрическим методом анализа.

Метод может найти применение для контроля уровня загрязненности сточных вод, а также оценки эффективности их очистки от взвешенных частиц.

#### Литература

1. Романовский, С. И. Физическая седиментология / С. И. Романовский. – Л.: Недра, 1988. – 240 с.
2. Порошки металлические. Методы седиментационного анализа: ГОСТ 22662–77. – Введ. 01.01.79. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 8 с.
3. Очистка производственных сточных вод / С. В. Яковлев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1979. – 320 с.
4. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
5. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды / Л. А. Кульский [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1980. – 1206 с.
6. Прэт, У. Цифровая обработка изображений: в 2 т. / У. Прэт. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 317 с.; Т. 2. – 479 с.
7. Кэлби, С. Цифровая фотография: в 2 т. / С. Кэлби. – Вильямс, 2011. – Т. 1. – 224 с.; Т. 2. – 258 с.
8. Шапиро, Л. Компьютерное зрение / Л. Шапиро, Дж. Стокман. – М.: Бином, 2006. – 762 с.

Поступила 28.02.2013

УДК 667.633.26

**Е. И. Винглинская**, аспирант (БГТУ);  
**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**А. Л. Шутова**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ СМОЛ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Статья посвящена возможным методам синтеза алкидно-стирольных смол, рецептурам, а также областям применения данных пленкообразователей в лакокрасочном производстве. В статье выделены основные закономерности, используя которые, можно в дальнейшем получить отечественные алкидно-стирольные смолы. Возможность производства алкидно-стирольных смол на химических предприятиях Республики Беларусь открывает широкие перспективы для создания быстросохнущих лакокрасочных материалов естественной сушки, что приведет к импортозамещению белорусскими предприятиями, обеспечит экономии энергоресурсов и соответственно повысит конкурентоспособность продукции предприятий за счет удешевления процесса окраски.

The article covers possible methods of synthesis of alkyd-styrene resins, formulations and areas of application this film-formers in paint production. The article summarises the main regularities using which can be achieved in the future alkyd-styrene resins of home production. Possibility of production alkyd-styrene resins at the chemical companies Republic of Belarus opens wide prospects for creation quick and naturally drying paint materials which will reduce the dependence on imports for Belarusian companies, provide energy savings and correspondingly increase the competitive ability of products of companies by cheapening of coatings preparation processes.

**Введение.** В настоящее время на рынке стран СНГ среди модифицированных пленкообразователей доминирующее положение занимают традиционные полуфабрикатные алкидные лаки, однако в последнее время в связи с постоянным ростом цен на энергоресурсы появился спрос на лакокрасочные материалы (ЛКМ), позволяющие уменьшить затраты энергоресурсов при получении лакокрасочных покрытий.

Снижение энергоемкости процессов получения лакокрасочных покрытий можно достигнуть, используя ЛКМ естественного отверждения, способные быстро формировать покрытия (время высыхания – не более 30 мин).

Особым классом пленкообразующих материалов, на основе которых получают такие быстросохнущие ЛКМ естественной сушки, являются алкидно-стирольные смолы.

Алкидные смолы, модифицированные стиролом, имеют преимущества по сравнению с немодифицированными стиролом смолами: ускоряется высыхание, повышается устойчивость к воздействию воды и химическим веществам, их пленки меньше подвержены пожелтению. К недостаткам таких смол относятся возникновение дефектов при сушке и уменьшение стойкости к растворителям, что часто приводит к «вспучиванию» (отслаиванию) краски при нанесении второго слоя. Дефектом верхних слоев алкидно-стирольных смол является их низкая износостойкость, особенно к царапанию, поэтому они в основном используются в грунтовочных покрытиях [1].

Данная группа связующих также находит применение в рецептурах антикоррозионных ЛКМ для окраски судов, оборудования, в выравнивающих составах и шпатлевках, как в одно-, так и в многослойных покрытиях естественной и горячей сушки [2].

В настоящее время алкидно-стирольные смолы широко представлены зарубежными производителями, а на территории Республики Беларусь их не производят, однако белорусскими предприятиями широко освоено производство ЛКМ на основе таких пленкообразователей. Например, в 2008 г. на ОАО «Лакокраска», г. Лида, начали новое производство грунтовки ускоренной сушки «Фастпрайм» на основе алкидно-стирольной смолы с добавлением суспензии пигментов и добавок [3]. Эта грунтовка уже пользуется большим спросом среди потребителей (общий объем выпуска с момента действия технических условий составил около 100 т) благодаря своим многочисленным преимуществам: малое время сушки в естественных условиях и хорошие укрывистость и адгезия, высокие антикоррозионные свойства и стойкость к воздействию минеральных масел и дизельного топлива.

В связи с этим на белорусских предприятиях возникает постоянная потребность в данном пленкообразователе, которую они вынуждены восполнять за счет закупки сырья на зарубежном рынке. Поэтому на качество и конкурентоспособность отечественных ЛКМ влияют такие факторы, как нерегулярные поставки, окисле-

ние и потери сырья при перевозке, а также высокая стоимость по сравнению с другими отечественными пленкообразователями.

Таким образом, создание в Республике Беларусь алкидно-стирольных смол – одна из актуальных задач, решение которой позволит снизить импортозависимость белорусских предприятий, обеспечит экономию энергоресурсов и соответственно повысит конкурентоспособность продукции предприятий за счет удешевления процесса окраски.

**Основная часть.** Для производства отечественных алкидно-стирольных смол, соответствующих мировым аналогам, нами проведен анализ научной литературы по методам получения, рецептурам, а также возможностям применения алкидно-стирольных смол в лакокрасочном производстве.

Такие свойства полистирола, как хорошая окраска, которая сохраняется без изменения в течение продолжительного времени, исключительная водостойкость, стойкость к действию щелочей и высокие диэлектрические свойства, способствовали интенсивному поиску методов применения его в качестве пленкообразующего. К сожалению, наряду с хорошими свойствами полистирол обладает рядом существенных недостатков.

Одним из путей преодоления недостатков полистирола является сочетание его положительных свойств со свойствами веществ, которые сами по себе являются пленкообразующими.

Получение стиролизованных высыхающих масел и стиролизованных алкидных смол создало четвертый важный класс синтетических продуктов ускоренной сушки для декоративных и защитных покрытий в дополнение к фенольным смолам, алкидным смолам и нитроцеллюлозе [4].

По литературным данным, впервые стирол был сополимеризован с обезвоженными маслами в начале 1940-х гг. Первый патент на получение алкидных смол, модифицированных стиролом, был получен в Великобритании в 1942 г. [1].

Стиролизованные алкиды появились в промышленных количествах в 1948 г. и заняли определенное место в области быстросохнущих покрытий воздушной и горячей сушки. Большие производственные мощности по стиролу и его относительно низкая цена стимулировали его внедрение в производство покрытий [5].

В основе процесса получения алкидно-стирольных сополимеров лежит реакция сополимеризации стирола с двойными связями жирнокислотных остатков растительных масел [6].

Реакция сополимеризации является характерной для винильной группы. Стирол может быть легко сополимеризован любым из обычных

методов: в блоке, в растворе. Процесс сополимеризации осуществляется при нагревании в течение 20 ч и более при температуре около 140°C.

Для сополимеризации в растворе обычно используют ксилол. При замене ксилола другими растворителями скорость реакции и количество образующегося продукта меняются. Например, при замене ксилола дипентеном продолжительность реакции увеличивается с 23 до 49 ч; продукты, полученные из раствора в дипентене, лучше совмещаются, но медленнее высыхают. Поэтому рекомендуется только часть ксилола заменять дипентеном [5].

Предельное содержание стирола ≈40%, при введении его в большем количестве ухудшается совместимость с другими пленкообразователями и понижается растворимость в растворителях; кроме того, покрытия получаются хрупкими. Оптимальные свойства наблюдаются при соотношении стирол : масло = 40 : 60.

Как известно [7], молекулярная масса полимера зависит от ряда факторов – концентрации мономеров, температуры, содержания инициатора, присутствия в реакционной смеси регуляторов роста цепи и др. В качестве средства снижения концентрации мономера может служить медленное введение его (капельный метод) в нагретые до определенной температуры масла, жирные кислоты или алкидные смолы. При этом снижение молекулярной массы будет обуславливаться не только низкой концентрацией мономера, но и высоким содержанием α-метиленовых групп, приходящихся на часть введенного стирола, что, к тому же, позволит получить полистирольные цепи, значительно обогащенные масляным компонентом. Высокая концентрация α-метиленовых групп исключает необходимость введения специальных регуляторов роста цепи. Метод медленного введения мономера позволяет получить гомогенные продукты с более высоким содержанием стирола (до 70% в реакционной смеси), чем обычный растворный метод, хотя при высоком содержании стирола (50–70% в смеси) наблюдается значительное нарастание вязкости, а также снижается эластичность и ударопрочность пленок.

Необходимым условием получения гомогенного продукта реакции является введение инициатора (3–4% от веса мономера), который способствует не только ускорению реакции, но и снижению молекулярной массы. В качестве инициаторов процесса сополимеризации лучше применять перекиси алкилов с относительно высокой температурой разложения (перекись третичного бутила). Применение перекисей с низкой температурой разложения (перекись лаурила, перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола) дает меньший эффект [8].

Применение вместо стирола смеси, состоящей из стирола и  $\alpha$ -метилстирола, дает возможность получать светлые однородные продукты с большим количеством масла. Соотношение между  $\alpha$ -метилстиролом и стиролом обычно составляет 3 : 7.  $\alpha$ -Метилстирол весьма помогает при получении совместимых продуктов, умеряя реакцию и замедляя вступление стирола в сополимер.

Таким образом, в реакции сополимеризации следует регулировать количественные соотношения реагирующих веществ, тип и количество инициатора, температуру и тип растворителя, если сополимеризация проводилась в растворе. Применяя одинаковые условия процесса, можно получить и технически однородные продукты.

Как показал проведенный литературный анализ, принципиально возможны различные методы получения алкидно-стирольных сополимеров:

1) сополимеризация жирных кислот растительных масел со стиролом и последующее взаимодействие полученного сополимера с остальными компонентами алкидных олигомеров (фталеый ангидрид, глицерин) по жирнокислотному методу (метод 1);

2) сополимеризация масел со стиролом и последующий синтез алкида по глицеридному способу с использованием масляного сополимера (метод 2);

3) сополимеризация моноглицеридов со стиролом с последующей их этерификацией (метод 3);

4) сополимеризация предварительно полученного алкида со стиролом (метод 4).

Получение алкидно-стирольной смолы по методу 1 можно представить в виде упрощенной схемы, показанной на рис. 1.



Рис. 1. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 1

Изучению процесса сополимеризации стирола с жирными кислотами растительных масел посвящен ряд работ. В частности, проводилось исследование сополимеризации стирола с  $\alpha$ -элеостеариновой кислотой, которая имеет три сопряженные двойные связи. Тунговое масло уникально по содержанию элеостеариновой кислоты (до 80%). Это исследование дало

возможность объяснить механизм образования сополимеров стирола с жирными кислотами, содержащими сопряженные двойные связи.

В данном случае эта реакция проходит как при стирольно-бутадиеновой сополимеризации: присоединение стирола к бутадиену происходит в основном в 1,4-положении и рост цепи стирола осуществляется через диены [9].

Таким образом, жирные кислоты, в молекуле которых имеются сопряженные двойные связи (элеостеариновая, 9,11-линолевая), образуют со стиролом два вида продуктов – истинные сополимеры с высокой молекулярной массой (рис. 2) и аддукты реакции Дильса – Альдера, образующиеся в результате присоединения стирола к жирной кислоте в молярном соотношении 1 : 1 (рис. 3) [8].

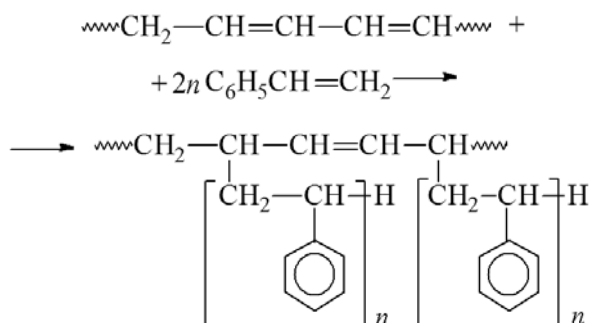


Рис. 2. Схема получения алкидно-стирольных сополимеров

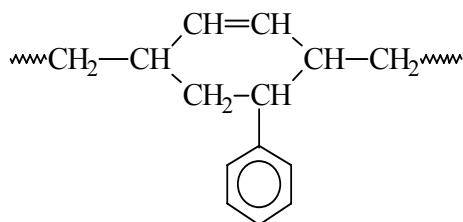


Рис. 3. Аддукт реакции Дильса – Альдера

В работе Шнейдеровой В. В. изучалась сополимеризация стирола с линолевой кислотой, содержащей две изолированные двойные связи (9,12-линолевой кислотой) и являющейся одним из основных компонентов большинства высыхающих и полувсыхающих растительных масел. Полимеризацию осуществляли в наполненных азотом и запаянных стеклянных ампулах при 150°C в присутствии перекиси бензоила (1% от содержания стирола) и молярных соотношениях в исходной смеси стирола и линолевой кислоты 94 : 6, 90 : 10, 86 : 14 и 80 : 20. В работе было показано, что с увеличением молярной доли жирной кислоты в исходной реакционной смеси резко повышается процент низкомолекулярных сополимеров стирола с линолевой кислотой [10].

Известно [5], что кислоты тунгового масла реагируют со стиролом медленнее, чем кислоты ойтисикового масла; с наибольшей скоростью реагируют со стиролом кислоты дегидратированного касторового масла. Это трудно объяснить, поскольку из этих масел тунговое масло имеет наибольшее количество и наибольшую степень сопряженности двойных связей. Возможно, что причина этого явления заключается в почти полной сополимеризации стирола с кислотами тунгового масла, поэтому полимеризация самого стирола, идущая с большой скоростью, происходит в меньшей степени, и образуется некоторое количество полистирола. Поскольку полимеризация стирола идет с большей скоростью, чем реакция сополимеризации, расход стирола в определенное время должен быть больше в случае применения кислот дегидратированного касторового масла.

Известна рецептура и методика [5] получения стиролизованных кислот дегидратированного касторового масла (табл. 1).

Таблица 1

**Рецептура стиролизованных кислот дегидратированного касторового масла**

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Кислоты дегидратированного касторового масла	40,9
Стирол	59,1
Итого	100,0

*Примечание.* Инициатор – 3% перекиси бензоила (от содержания стирола).

Согласно указанной рецептуре, кислоты дегидратированного касторового масла нагревают в колбе с мешалкой и холодильником до 115°C, затем медленно в течение 1 ч прибавляют при перемешивании смесь стирола с катализатором и повышают за это время температуру приблизительно до 145°C. Эту температуру поддерживают в течение 30 мин, после чего непрореагировавший стирол отгоняют под вакуумом.

При стиролизации кислот дегидратированного касторового масла в работе было установлено, что если все ингредиенты нагревать вместе, то при 120°C происходит быстрая экзотермическая реакция. Образующийся при этом продукт получается мутным, неоднородным и представляет собой несовместимую смесь непрореагировавших жирных кислот, некоторого количества стиролизованных кислот и значительного количества полистирола. Продукт, образующийся при медленном добавлении смеси стирола с катализатором к жирным кислотам, получается прозрачным и однородным. Присутствие свободного полистирола при этом не

определялось, но было установлено, что с увеличением количества загруженного стирола количество его, вступившее в реакцию с жирными кислотами, увеличивается. При этом молярное отношение стирола к жирной кислоте 4 : 1, принятое в рецептуре (табл. 1), считается оптимальным.

Также известна рецептура получения алкидной смолы, модифицированной стиролом для синтеза по методу 1 (табл. 2) [11].

Таблица 2

**Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 1**

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Кислоты дегидратированного касторового масла	34,8
Стирол	24,4
$\alpha$ -Метилстирол	10,4
Глицерин	13,1
Фталевый ангидрид	17,3
Итого	100,0

*Примечание.* Инициатор – 2% перекиси бензоила (от содержания стирола).

Смесь, содержащую кислоты дегидратированного касторового масла, стирола,  $\alpha$ -метилстирола и перекиси бензоила, загружают в колбу согласно рецептуре, нагревают до 150–170°C в течение 3 ч. Затем в полученный сополимер добавляют глицерин и смесь нагревают до 200°C. Эту температуру поддерживают в течение 21 ч, после чего загружают фталевый ангидрид. Полученную смесь нагревают до 245°C и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч.

Рассмотрим получение алкидно-стирольной смолы по методу 2 (рис. 4).



Рис. 4. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 2

Известно [9], что в 1946 г. предложен механизм сополимеризации масел со стиролом, который различен для масел с изолированными и конъюгированными двойными связями. В первом случае масло служит в качестве переносчика цепи, играя такую же роль, как и растворитель. В присутствии масел с изолированными двойными

связями обрыв цепи полистирола может происходить за счет подвижного водорода метиленовой группы, находящейся в  $\alpha$ -положении к двойной связи.

Дринберг А. Я., Фундылер Б. М. и Лифиц Л. А. также проводили исследования сополимеризации растительных масел со стиролом. Ими установлено, что реакция сополимеризации проходит лишь с тунгвым маслом, которое содержит сопряженную систему связей. Льняное масло представляется возможным ввести в реакцию сополимеризации, предварительно окислив его кислородом воздуха. Подсолнечное масло – как сырое, так и окисленное – в реакцию сополимеризации со стиролом не вступает. Реакция сополимеризации проходит лишь в том случае, когда применяется совместно окисленная смесь подсолнечного и тунгового масел, и при этом достаточно введения 5% тунгового масла. Также установлено, что скорость превращения в трехмерный полимер возрастает с увеличением содержания стирола в сополимере [12].

Полистиролы относительно низкоплавки, но при нормальной температуре несовместимы с маслом. При нагревании мономера стирола с маслом с обратным холодильником и с перекисным катализатором в результате сополимеризации, которая протекает легко с маслами, имеющими сопряженные связи, и только в небольшой степени с маслами, имеющими несопряженные связи, образуется однородный продукт [5].

При большом содержании сопряженных двойных связей в маслах сополимеризация их со стиролом может легко вызвать желатинизацию в результате образования пространственных полимеров вследствие сшивки радикалов жирных кислот [9].

Стирол с маслом могут быть сополимеризованы или в растворе, или в блоке. Сополимеризация в растворе дает возможность хорошо регулировать процесс, но она протекает медленно и, конечно, если нужен продукт, не содержащий растворителя, то его нужно затем удалить. Обычная рецептура включает 25 частей масла, 25 частей стирола и 50 частей растворителя. Смесь кипятят до достижения желаемой степени превращения. Оставшийся мономерный стирол можно удалить перегонкой, причем это сопровождается удалением большей части растворителя, что требует последующего прибавления свежего растворителя.

Сополимеризация в блоке протекает значительно быстрее, чем в растворе, но в этом случае стирол сам полимеризуется так же хорошо, как и сополимеризуется. При сополимеризации этим методом получают мутные, несовместившиеся продукты из-за несовместимости полистирола с маслом. Поэтому для получения светлых и однородных продуктов рекомендуется применять смесь стирола и  $\alpha$ -метилстирола [4].

В табл. 3 представлены возможные рецептуры стиролизованных масел с описанием технологического процесса сополимеризации в блоке.

Таблица 3

Особенности технологического процесса сополимеризации в блоке по методу 2

Компоненты	Состав смеси масел, мас. %			
	100% дегидрированного касторового	90% льняного и 10% тунгового	80% соевого и 20% тунгового	50% льняного и 50% дегидрированного касторового
<b>Рецептуры стиролизованных масел</b>				
Масло	45	45	45	50
Смесь стирола и $\alpha$ -метилстирола	55	55	55	50
<b>Продолжительность реакции, ч</b>				
Прибавление стирола	6	6	6	6
Повышение температуры до 250°C	5	6	4	5
Выдержка при 250°C	6	6	6	7
Нагревание 250–285°C	0,5	–	–	–
Нагревание 250–300°C	–	0,5	0,5	1
Выдержка при 285°C	1,5	–	–	–
Выдержка при 300°C	–	2,5	3,5	3
Общая продолжительность процесса	19	21	20	22
<b>Показатели полученных стиролизованных масел</b>				
Количество непрореагировавшего стирола, %	1,2	1,5	2,0	1,2
Время высыхания при температуре (20 ± 2)°C, ч, не более:				
а) до степени 1	0,75	1	2,5	0,5
б) до степени 3	6,0	7,0	24	5

*Примечания.* Во всех случаях перед добавлением стирола масло нагревали до 160°C. Инициатор – 3% перекиси бензоила (от содержания стирола). Отверждение проводили смесью сиккативов: 0,5% Pb и 0,02% Co из расчета металла на вес масла. Разведение осуществляли смесью 70% уайт-спирита и 30% сольвента до получения 60%-ного раствора.

Из таблицы видно, что почти все продукты сополимеризации быстро высыхают, за исключением изготовленных на смеси соевого и тунгового масел. Наилучшей высыхающей способностью обладают пленки, получаемые из смеси 50% льняного и 50% дегидратированного касторового. Однако наименее продолжительным процессом является сополимеризация дегидратированного касторового масла со смесью стирола и  $\alpha$ -метилстирола.

Известна рецептура [6] получения алкидно-стирольных смол на окисленном соевом масле по методу 2 (табл. 4).

Таблица 4  
Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 2

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Окисленное соевое масло	37,70
Стирол	19,11
$\alpha$ -Метилстирол	8,19
Глицерин	10,92
Фталевый ангидрид	24,08
Итого	100,00

*Примечания.* Инициатор – 3% перекиси бензоила (от содержания стирола). Реакцию переэтерификации проводили в присутствии 0,01% (от содержания масла) оксида кальция. Для азеотропной отгонки реакционной воды добавляли 4% (от массы основы) ксилола.

Алкидно-стирольная смола, полученная по этой рецептуре, имеет кислотное число не более 16 мг КОН/г. Пленки этих алкидов высыхают при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  до степени 1 за 22 мин, а до степени 3 не более чем за 8 ч, имеют хорошую эластичность, а также стойкость к действию воды, щелочей и растворителей.

Также известен метод получения стиролизованных алкидов (метод 3), заключающийся в стиролизации моноглицеридов с последующей их этерификацией (рис. 5).

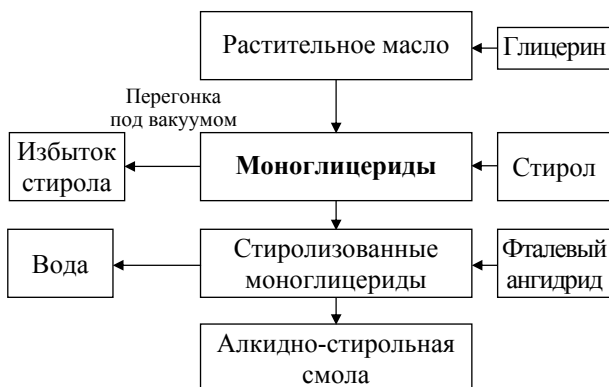


Рис. 5. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 3

Для получения алкидно-стирольной смолы по этому методу в табл. 5 представлена рецептура стиролизованного алкида на смеси льняного и дегидратированного касторового масла [6].

Таблица 5  
Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 3

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Льняное масло	19,0
Дегидратированное касторовое масло	19,0
Глицерин	8,7
Стирол	35,0
Фталевый ангидрид	18,3
Итого	100,0

*Примечания.* Реакцию переэтерификации проводили в присутствии 0,06% (от содержания масла) оксида кальция. Для азеотропной отгонки реакционной воды добавляли 4,62% (от массы основы) ксилола. Инициатор реакции сополимеризации – 0,85% (от содержания стирола) гидроперекиси кумола (73%-ный раствор в ксилоле).

Процесс получения стиролизованного алкида согласно рецептуре, представленной в табл. 6, состоит из нескольких стадий:

1) алкоголиз масла: льняное и дегидратированное касторовое масло, глицерин и оксид кальция нагревают до  $230^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре около 1 ч до получения продукта, растворимого в метаноле 1 : 3;

2) стиролизация моноглицеридов: к моноглицеридам добавляют половину стирола и раствор инициатора и смесь нагревают до  $160^\circ\text{C}$ , затем включают обратный холодильник и добавляют в течение 3 ч остаток стирола. После этого в течение следующих 4–5 ч температуру повышают до  $210^\circ\text{C}$ ;

3) этерификация для получения стиролизованного алкида: к стиролизованным моноглицеридам добавляют фталевый ангидрид и ксилол для азеотропа. Смесь этих веществ нагревают около 3 ч при  $215\text{--}230^\circ\text{C}$  до достижения необходимой вязкости и кислотного числа, после чего смолу растворяют и фильтруют.

Такая алкидно-стирольная смола имеет кислотное число не более 7 мг КОН/г. Пленки этих алкидов высыхают при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  до степени 1 за 10 мин.

Наиболее распространенным в промышленности методом получения алкидно-стирольных смол является метод 4 (рис. 6).

Для сополимеризации со стиролом используют алкид с невысокой вязкостью. Однородные смолы с хорошими свойствами получают при применении алкидных смол средней жирности



и жирных. При синтезе алкида применяют жирные кислоты с сопряженными двойными связями, ненасыщенные двухосновные кислоты или смесь насыщенных двухосновных кислот с небольшой добавкой малеинового ангидрида.



Рис. 6. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 4

Малеиновый ангидрид участвует в реакции полиэтерификации и служит одновременно источником двойных связей, необходимых для сополимеризации со стиролом. Содержание малеинового ангидрида в алкиде должно быть точно рассчитано. Оптимальные условия для сополимеризации обеспечиваются при введении малеинового ангидрида в таком количестве, чтобы одна двойная связь малеинового ангидрида приходилась на 3 молекулы фталевого ангидрида. При этом конечный продукт получается прозрачным и обладает достаточно стабильной вязкостью [13].

Дальнейший процесс сополимеризации проводят при температуре от 140 до 170°C в среде ксилола в присутствии инициатора. Основным инициатором является ди-трет-бутилпероксид, количество которого зависит от температуры и составляет от 1 до 4% от массы мономера. Предварительное окисление и полимеризация масла (льняного, подсолнечного) способствует увеличению выхода сополимера. Для сополимеризации лучше использовать метод, при котором стирол постепенно вводят в смесь в течение нескольких часов вместе с инициатором. По окончании добавления мономеров и инициаторов поддерживают температуру реакции, степень конверсии определяют путем измерения массы нелетучей части. При необходимости для полноты реакции дополнительно вводят небольшое количество инициатора. Количественное соотношение алкидной смолы и сополимера обычно составляет от 60 : 40 до 85 : 15. Реакцию обычно проводят до тех пор, пока она не закончится на 95–97%. Остаток непрореагировавшего стирола отгоняют в конце процесса под вакуумом.

Для улучшения запаха и светопрочности желательнее удаление небольших количеств оставшегося мономерного стирола. Для этого через продукт реакции до того, как его оставят

охлаждаться, продувают CO<sub>2</sub>. Содержание летучих веществ в высыхающих маслах ничтожно, и, таким образом, степень превращения можно приблизительно вычислить, собрав вещество, удаленное продувкой [4].

Известна рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 4 на основе глифталевой смолы (табл. 6) [14].

Таблица 6  
Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 4

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Глифталевая смола (50%-ной концентрации)	50
Стирол	25
Ксилол	25
Итого	100

*Примечание.* Инициатор – 2% перекиси третичного бутила (от содержания стирола).

В колбу помещают ксилольный раствор глифталевой смолы (50%-ной), стирол и ксилол. Полученную смесь перемешивают в течение 30 мин и включают обогрев. По достижении температуры 140°C в реакционную массу четырьмя равными порциями с интервалами в 1,5 ч подают 50%-ный раствор перекиси трет-бутила или другой перекиси в ксилоле. Выдержку ведут при 140°C в течение 20–25 ч до получения сухого остатка 49,5–50,0%. При этом вязкость реакционного раствора должна быть 45–50 с. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют.

Алкидно-стирольная смола, полученная по этой рецептуре, имеет кислотное число не более 7 мг КОН/г, время высыхания до степени 3 при (20 ± 2)°C – не более 8 ч.

В зависимости от содержания стирола алкидно-стирольные смолы можно разделить на 3 группы [8]:

1) смолы, содержащие 30% стирола и более, сохнут наиболее быстро, разбавляются уайт-спиритом и после разбавления пригодны для нанесения кистью. На основе этих смол получают твердые, водостойкие, быстросохнущие покрытия (высыхание от пыли 20 мин, практическое высыхание 1,5 ч). Лаки и эмали на основе этих смол имеют высокую концентрацию пленкообразующего вещества и могут применяться для окраски шасси автомашин, станков и тяжелого оборудования, кабельных палуб и т. п.;

2) смолы, содержащие 15–25% стирола, применяются в грунтовках и эмалях горячей сушки. Особенно целесообразно их применение в сочетании с меламино-формальдегидными

смолами, с которыми они хорошо совмещаются. Получающиеся покрытия горячей сушки обладают большой твердостью, блеском, стойкостью к действию воды, щелочей, моющих средств, а также хорошей атмосферостойкостью. Они могут применяться для окраски стиральных машин и т. п.;

3) смолы, содержащие 10% стирола, хорошо разбавляются уайт-спиритом и могут наноситься кистью. Эти смолы могут применяться для окраски внутренних помещений.

Алкидно-стирольные смолы выпускаются в виде растворов в уайт-спирите или ксилоле. Для получения быстро твердеющих пленок воздушной сушки ксилольный раствор выгоднее, но для перетира пигментов и улучшения розлива покрытий с высоким блеском следует применять раствор в медленно испаряющемся уайт-спирите [5].

Формирование пленки происходит в первую очередь за счет физического высыхания (испарение растворителя), а также вследствие окислительной полимеризации по оставшимся двойным связям жирнокислотных остатков растительных масел. Воздушное отверждение проводят в присутствии сиккативов [15].

Известно [5], что к покрытиям воздушной сушки на основе стиролизованных алкидов добавляют обычные комбинации свинцовых и кобальтовых сиккативов. Количество вводимых металлов зависит от типа пигмента, как и в обычных масляных или алкидных лаках. В стиролизованные алкиды, высыхающие при 120°C или ниже, вводят небольшое количество кобальта, а в высыхающие при температуре выше 120°C сиккативы обычно вообще не вводят.

**Заключение.** В данной работе были исследованы возможные методы получения, рецептуры, а также возможности применения алкидно-стирольных смол в лакокрасочном производстве.

На основании проведенной работы можно выделить 4 основных метода синтеза алкидно-стирольных смол, которые имеют свои особенности, преимущества и недостатки. Но наиболее распространенным является метод сополимеризации предварительно полученного алкида со стиролом. Синтез алкидно-стирольных смол данным методом можно осуществить на технологических линиях ОАО «Лакокраска», г. Лида.

### Литература

1. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ. под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
2. Пот, У. Полиэфирные и алкидные смолы / У. Пот; пер. с нем. Л. В. Казаковой. – М.: Пейнт-Медиа, 2009. – 232 с.

3. Грунтовка ускоренной сушки «Фастпрайм»: ТУ ВУ 500021625.177-2011. – Введ. 25.08.2011. – Лида: ОАО «Лакокраска», 2011. – Номер регистрации 032364 от 22.06.2011 (БелГИСС).

4. Мономеры: сб. статей: в 2 ч. Ч. 2 / под ред. В. В. Коршака. – М.: Из-во иностр. лит-ры, 1953. – 270 с.

5. Пэйн, Г. Ф. Технология органических покрытий: в 2 ч. Ч. 1: Масла, смолы, лаки и полимеры / Г. Ф. Пэйн; пер. с англ. М. Д. Гордонова [и др.]; под ред. Е. Ф. Беленького. – Л.: Госхимиздат, 1959. – 758 с.

6. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студ. вузов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.

7. Юхновский, Г. Л. Синтез и исследование бензинорастворимых алкидно-стирольных смол / Г. Л. Юхновский, Л. А. Сумцова, Н. П. Терновая // Журнал прикладной химии. – 1970. – № 11. – С. 2494–2499.

8. Лакокрасочные материалы: сырье и полупродукты: справочник / под ред. И. Н. Сапгира. – М.: Госхимиздат, 1961. – 506 с.

9. Юхновский, Г. Л. О реакции стирола с растительными маслами / Г. Л. Юхновский, Р. Р. Попенкер // Журнал прикладной химии. – 1957. – № 4. – С. 603–612.

10. Шнейдерова, В. В. Исследование реакции сополимеризации стирола с линолевой кислотой / В. В. Шнейдерова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1962. – № 4. – С. 33–34.

11. Алкидные смолы, модифицированные стиролом: пат. 2639270 США, МПКС 08 F 212/14, С 09 D 125/14 / G. A. Griess, C. V. Strandkov; заявитель Dow Chemical Company. – № 90263; заявл. 28.04.1949; опубл. 19.05.1953 // Европейская патентная организация [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://espacenet.com>. – Дата доступа: 20.01.2013.

12. Дринберг, А. Я. О сополимерах растительных масел со стиролом / А. Я. Дринберг, Б. М. Фундылер, Л. А. Лифиц // Журнал прикладной химии. – 1954. – № 6. – С. 618–624.

13. Паттон, Т. К. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты / Т. К. Паттон; пер. с англ. И. Е. Самолюбовой; под ред. К. П. Беляевой. – М.: Химия, 1970. – 128 с.

14. Коновалов, П. Г. Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок / П. Г. Коновалов, В. В. Жебровский, В. В. Шнейдерова. – М.: Росвузиздат, 1963. – 203 с.

15. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.

Поступила 28.02.2013

УДК 544.77:661.185

Г. Г. Эмелло, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
Ж. В. Бондаренко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
Л. Д. Фирсова, студентка (БГТУ); П. В. Ивинская, студентка (БГТУ)

### ПОВЕРХНО-АКТИВНЫЕ И ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПРЕПАРАТА GENAPOL LRO В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Изучены поверхностно-активные свойства систем «вода – препарат Genapol LRO», «вода – поливинилпирролидон», «вода – препарат Genapol LRO – поливинилпирролидон» в зависимости от количества компонентов. Установлено, что поливинилпирролидон является поверхностно-неактивным веществом, а поверхностная активность препарата Genapol LRO составляет  $32,9 \text{ (Дж} \cdot \text{л)} / (\text{м}^2 \cdot \text{моль})$ . Изучена пенообразующая способность водных растворов препарата ПАВ в области концентраций 0,02–50,00 г/л. Во всем интервале концентраций получены высокоустойчивые пены и подтверждено, что препарат Genapol LRO выполняет одновременно функции пенообразователя и стабилизатора. Для растворов препарата ПАВ 2,0 г/л изучено влияние поливинилпирролидона на их способность к пенообразованию и стабилизации пен. Определена область расхода поливинилпирролидона, обеспечивающая получение гигиенических моющих средств в соответствии с требованиями СТБ 1675–2006.

Surface-active properties of systems “water – surfactant Genapol LRO”, “water – polyvinylpyrrolidone”, “water – Genapol LRO – polyvinylpyrrolidone”, depending on the amount of components were studied. It was established that polyvinylpyrrolidone is a surface-inactive substance, and the surface activity of the preparation Genapol LRO is  $32,9 \text{ (J} \cdot \text{l)} / (\text{m}^2 \cdot \text{mol})$ . Foaming capacity of water solutions of the SAS in the concentration 0,02–50,00 g/l was defined. Over the whole range of concentrations highly resistant foams were obtained. It was confirmed that the preparation Genapol LRO performs the functions of both frother and stabilizer. It was investigated the influence of polyvinylpyrrolidone on solutions to foam and them stabilization for the surfactant of 2,0 g/l. The quantity of polyvinylpyrrolidone, providing the production of hygienic detergent in accordance with the requirements of STB 1675-2006, was determined.

**Введение.** Косметические препараты, в том числе гигиенические пеномоющие средства (ГПС), представляют собой, как правило, многокомпонентные системы. Одними из основных ингредиентов этих косметических средств являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и высокомолекулярные соединения. ПАВ в составе косметических средств обеспечивают пенообразующее и детергирующее свойства, солубилизацию нерастворимых в воде ингредиентов и др.

Водорастворимые полимеры в рецептуры моющих средств вводят для увеличения вязкости систем, повышения растворимости компонентов, улучшения моющего действия, обеспечения кондиционирующего эффекта и др. [1]. Совместное использование ПАВ и полимеров в составе косметических средств влечет за собой их взаимное влияние на свойства друг друга, которое проявляется в первую очередь в изменении поверхностно-активных свойств на границе раздела «раствор ПАВ – воздух».

Целью данной работы явилось изучение влияния расхода поливинилпирролидона (ПВП) на поверхностно-активные свойства и пенообразующую способность препарата ПАВ Genapol LRO. Понимание закономерностей протекания физико-химических процессов в межфазных слоях в зависимости от природы и

содержания этих основных компонентов ГПС является важным при разработке составов косметических средств.

**Материалы и методы.** Препарат Genapol LRO представляет собой полупрозрачную, бесцветную жидкость с содержанием поверхностно-активных веществ около 70%. По химическому составу это смесь диэтоксилаурилсульфата и диэтоксимирилсульфата натрия, т. е. он является типичным представителем анионных коллоидных ПАВ.

Поливинилпирролидон (продукт полимеризации винилпирролидона со средней молекулярной массой 8000) представляет собой аморфный, гигроскопический порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде. В водных растворах ПВП имеет слабоосновный характер и может ассоциировать в воде с анионными ПАВ [2]. В составе гигиенических моющих средств ПВП, как правило, выполняет функцию загустителя. Кроме того, известно [3], что он образует комплексы с красителями и лекарственными веществами, обладает противовоспалительным действием, создает защитное покрытие на волосах и др.

Поверхностно-активные свойства растворов препарата ПАВ и ПВП изучали сталагмометрическим методом [4]. Пенообразующую способность

исследуемых систем и устойчивость пен, полученных с их использованием, определяли на приборе Росс – Майлса [5].

В эксперименте использовались водные растворы: препарата ПАВ Genapol LRO с концентрациями 0,02–50,00 г/л; ПВП с концентрациями 0,05–50,00 г/л. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды во избежание влияния солей жесткости.

**Основная часть.** Изучено поверхностное натяжение водных растворов препарата Genapol LRO и ПВП (температура  $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$ ). На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения  $\sigma = f(\ln c)$ .

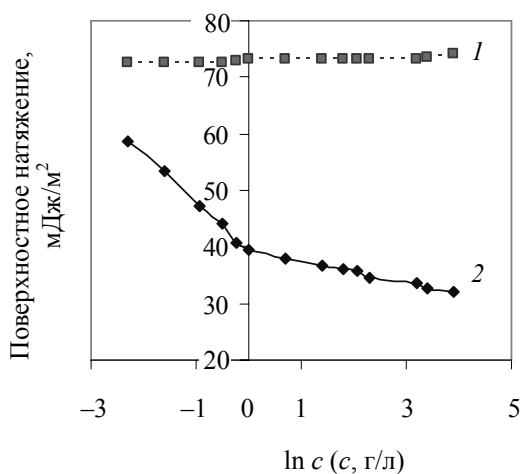


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов компонентов от концентрации:  
1 – ПВП; 2 – Genapol LRO

Из представленных зависимостей видно, что поверхностное натяжение водных растворов ПВП (рис. 1, линия 1) является практически постоянным в области изученных концентраций (0,1–50,0 г/л). Это свидетельствует о том, что ПВП ведет себя по отношению к воде как поверхностно-неактивное вещество.

На изотерме поверхностного натяжения водных растворов препарата Genapol LRO (рис. 1, линия 2) можно выделить две прямолинейные области: область резкого снижения поверхностного натяжения (от 58,78 до 40,79 мДж/м²) при изменении концентрации от 0,1 до 0,8 г/л и область менее значительного уменьшения  $\sigma$  (от 39,50 до 31,93 мДж/м²) при изменении концентрации от 1,0 до 50,0 г/л. Первая область соответствует формированию насыщенного мономолекулярного слоя на границе раздела «раствор ПАВ – воздух» и предшествует появлению в растворе мицеллярных структур. Дальнейшее уменьшение поверхностного натяжения (вторая область) связано, по нашему мнению, с пере-

стройкой поверхностного слоя, так как в водном растворе препарата содержатся два вида поверхностно-активных ионов. При этом один из них (этоксилаурилсульфат) обладает более высокой подвижностью в силу меньшего размера, а второй (этоксимиристилсульфат) – более высокой способностью выталкиваться в поверхностный слой из полярной среды (адсорбироваться).

Для определения поверхностной активности препарата была построена изотерма поверхностного натяжения в координатах  $\sigma = f(c)$  в области малых концентраций (0,05–1,00 г/л). Поверхностная активность препарата Genapol LRO составила  $32,9 \cdot 10^{-2}$  (Дж · л)/(м² · моль).

Изучено влияние расхода препарата ПАВ на его пенообразующую способность и устойчивость полученных пен. Пенообразующую способность оценивали по пенному числу, которое определяли по высоте столба пены в миллиметрах, измеренной через 30 с после истечения 200 см³ раствора препарата с высоты 900 мм на поверхность такого же раствора [5]. Устойчивость исследуемых пен рассчитывали как отношение высоты столба пены через 5 мин к высоте столба пены, измеренной через 30 с ( $Y$ , %). Полученные данные приведены на рис. 2.

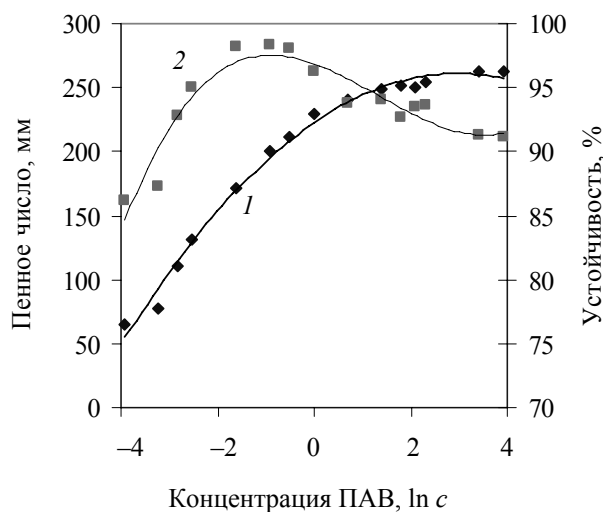


Рис. 2. Зависимость пенного числа (1) и устойчивости пен (2) от концентрации ПАВ

Из рис. 2 (линия 1) видно, что с увеличением концентрации раствора ПАВ от 0,02 до 0,80 г/л пенное число возрастает более значительно (от 65 до 229 мм), чем в области концентраций 1,0–50,0 г/л (от 235 до 262 мм). Сравнение закономерностей, представленных на рис. 1 (линия 2) и рис. 2 (линия 1) позволяет сделать вывод, что пенообразующая способность препарата Genapol LRO связана с его поверхностно-активными свойствами, что не противоречит теоретическим данным [6]. Данная

связь объясняется тем, что с уменьшением поверхностного натяжения затрачивается меньшая работа для получения одинакового объема пены.

Препарат Genapol LRO относится к пенообразователям второго рода [7], образующим в воде коллоидные системы, из которых получают высокоустойчивые пены. Следовательно, эти пенообразователи являются одновременно и стабилизаторами пен. По методу Девиса [8] рассчитан гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) препарата ПАВ, который составил 13,8. Известно [9], что если ГЛБ равен 8–18, то такие ПАВ являются хорошими стабилизаторами прямых эмульсий, причем чем больше значение ГЛБ, тем эффективнее стабилизирующее действие. Так как пена – это дисперсная система, в которой средой, как и в прямой эмульсии, является полярная жидкость (вода), то полученное значение ГЛБ подтверждает, что препарат Genapol LRO может быть хорошим стабилизатором пен.

Действительно, из рис. 2 (линия 2) видно, что во всей области исследованных концентраций препарата ПАВ получены высокоустойчивые пены ( $Y = 87–98\%$ ). Зависимость устойчивости  $Y = f(\ln c)$  носит экстремальный характер: максимальное значение устойчивости достигается при концентрациях ПАВ 0,2–0,8 г/л.

Пены, образованные пенообразователями второго рода, являются метастабильными. Истечение между пленочных жидкостей в таких пенах в определенный момент времени прекращается, и пенный каркас может сохраняться длительное время при отсутствии разрушающего действия внешних факторов. Стабилизация пленок, образованных с использованием препарата Genapol LRO, обусловлена следующими термодинамическими факторами: структурно-механическими свойствами адсорбционно-сольватных слоев, образованных в результате переплетения неполярных углеводородных радикалов поверхностно-активных анионов ПАВ; расклинивающим давлением, связанным с образованием двойного электрического слоя.

На рис. 3 представлены результаты исследования влияния расхода ПВП на поверхностное натяжение водных растворов препарата Genapol LRO. Как видно из представленных данных, присутствие ПВП в растворах препарата Genapol LRO (в изученном интервале концентраций) повышает поверхностное натяжение на границе с воздухом. Это свидетельствует о том, что молекулы ПВП способны адсорбироваться на границе раздела «водный раствор – воздух». С ростом содержания ПВП в растворе ПАВ одной и той же концентрации количество молекул ПВП в поверхностном слое увеличивается, а количество молекул ПАВ

уменьшается. При этом чем больше концентрация раствора ПАВ, тем меньшее количество молекул ПВП попадает на границу раздела фаз.

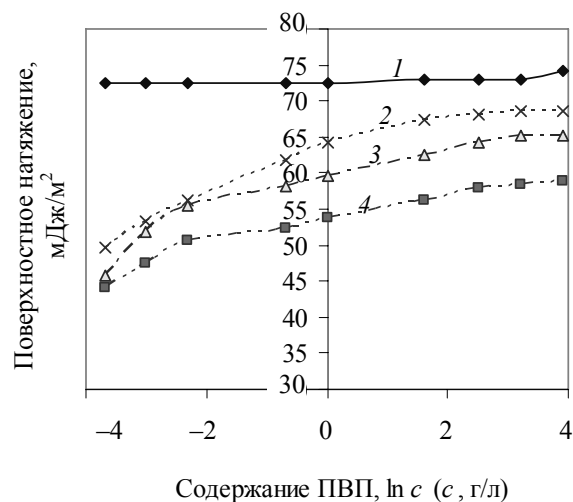


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от содержания ПВП в растворах ПАВ с концентрациями, г/л: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10

Изучены пенообразующие свойства растворов препарата ПАВ с концентрацией 2,0 г/л в присутствии ПВП. Полученные данные представлены на рис. 4.

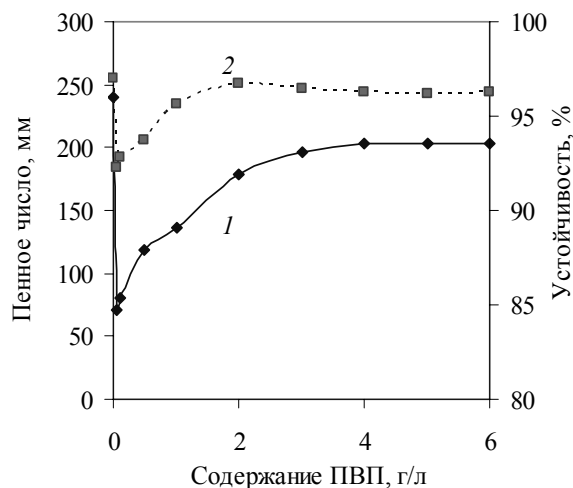


Рис. 4. Влияние концентрации ПВП на пенное число (1) и устойчивость пен (2)

Из рис. 4 видно, что при введении ПВП в количестве до 0,05 г/л происходит снижение пенообразующей способности препарата Genapol LRO в 3,5 раза (пенное число уменьшается с 240 до 69 мм). При этом устойчивость полученных пен также уменьшается с 98 до 94%. Дальнейшее повышение содержания ПВП

в системе до 3,0 г/л приводит к возрастанию данных показателей, а затем остается практически неизменным. Аномальное падение пенообразующих свойств в области малых концентраций ПВП, по нашему мнению, может быть связано со способностью его молекул взаимодействовать с ионами ПАВ с образованием своеобразных комплексов «ПАВ – полимер» [2].

Для более полного понимания механизмов протекающих процессов необходимо изучить поверхностно-активные и пенообразующие свойства водных растворов ПАВ с концентрациями менее 2,0 г/л в диапазоне содержания ПВП 0,001–10,000 г/л.

Изучена кинетика устойчивости пен, полученных из водных растворов препарата ПАВ, содержащих ПВП в различном количестве. Полученные данные приведены на рис. 5.

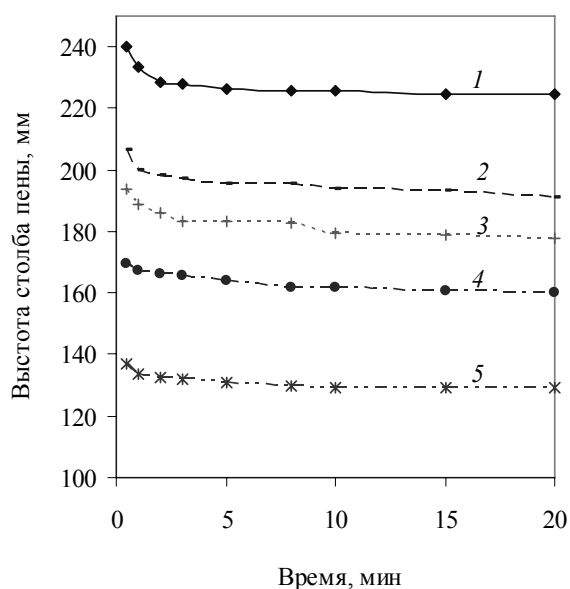


Рис. 5. Кинетика устойчивости пен при содержании ПВП, г/л:  
1 – 0; 2 – 10,0; 3 – 5,0; 4 – 2,0; 5 – 1,0

Установлено, что скорость разрушения пены (полученной из раствора препарата ПАВ с концентрацией 2,0 г/л) через 1 мин составляет 7 мм/мин; а в системах с ПВП – 3 мм/мин. Следовательно, ПВП оказывает дополнительное стабилизирующее действие на пены, которое связано с кинетическим фактором устойчивости, заключающемся в замедлении утончения пленки за счет повышения ее вязкости в присутствии ВМС. Через 4 мин существования пен их разрушение практически прекращается. Это связано, по нашему мнению, с тем, что вслед-

ствие истечения части междупленочной жидкости происходит дополнительное повышение вязкости оставшейся прослойки жидкости за счет дополнительного ее структурирования.

**Заключение.** Проведенные исследования показали, что ПВП оказывает существенное влияние как на поверхностно-активные, так и на пенообразующие свойства препарата Genapol LRO. Характер данного влияния неоднозначен и зависит от концентрации раствора ПАВ и содержания ПВП. Определено, что в водных растворах ПАВ с концентрацией 2,0 г/л, содержащих ПВП в количествах 1,0–10,0 г/л, пенообразующая способность и устойчивость пен находятся в пределах, соответствующих требованиям СТБ 1675–2006.

### Литература

1. Плетнев, Ю. М. Косметико-гигиенические моющие средства / Ю. М. Плетнев. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
2. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
3. Косметическая химия: в 2 ч. Ч. 1. Ингредиенты / Л. Самуйлова [и др.]; под ред. Л. Самуйловой, Т. Пучковой. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 384 с.
4. Айвазов, Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б. В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1973. – 208 с.
5. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1–77. – Введ. 02.06.77; продл. 29.06.84. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.
6. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / К. Шинода [и др.]. – М.: Мир, 1966. – 317 с.
7. Тихомиров, В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – М.: Химия, 1975. – 264 с.
8. 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.
9. Поверхностно-активные вещества: справочник / А. А. Абрамзон [и др.]; под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
10. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие требования: СТБ 1675–2006. – Введ. 01.07.07. – Минск: Госстандарт Республики Беларусь, 2007. – 6 с.

Поступила 28.02.2013

УДК 678.073

**О. И. Карпович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**А. Л. Наркевич**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);  
**Е. А. Купраш**, инженер (БГТУ)

### НАМОТКА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И КРИВОЛИНЕЙНЫХ СТЕРЖНЕЙ ИЗ АРМИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Разработаны основы, проанализированы закономерности и оценены параметры одностадийного процесса намотки цилиндрических и криволинейных изделий из вторичного полиэтилентерефталата. Получены экспериментальные образцы цилиндрических и овальных изделий. Разработана методика оценки параметров процесса намотки по критериям пропитки и консолидации. Разработанная методика может быть использована для определения оптимальных режимов намотки цилиндрических и криволинейных изделий армированной лентой на основе термопластичных связующих.

The fundamentals are analyzed patterns and estimate the parameters one-step process of winding cylindrical and curved products from recycled PET. Experimental samples of cylindrical and oval products. The method for estimation of parameters of the winding process by criteria impregnation and consolidation. The method developed can be used to determine the optimal mode of winding cylindrical and curved reinforced tape products based thermoplastics.

**Введение.** Одним из перспективных процессов формообразования высокопрочных изделий из армированных термопластов с ориентированной структурой является намотка. Намоткой можно получать сосуды давления и трубы для химической, нефтегазовой и других отраслей промышленности. Кроме того, окружной или спиральной намоткой можно упрочнять уже существующие изделия, например корпуса огнетушителей, сосуды давления и т. п.

Известны двухстадийные и одностадийные варианты намотки [1]. По двухстадийному варианту термопластичный матричный полимер сначала совмещают с волокнистым наполнителем по порошковой, волоконной или расплавной технологии, получают однонаправленную ленту, которую затем наматывают на оправку, нагревая до температуры плавления матричного полимера и соединяя с ранее нанесенными слоями. Нагрев и консолидацию лент осуществляют непосредственно в ходе укладки.

По одностадийной технологии на оправку наматывают ленту, получаемую в результате совмещения волокнистого наполнителя и полимерного расплава на той же технологической установке («on-line» – «в линии»), непосредственно перед намоткой, при этом дополнительный нагрев для консолидации материала не требуется. За счет этого уменьшается деструктурирующее тепловое воздействие на полимер, снижаются энергозатраты и стоимость технологического оснащения, повышается производительность процесса и снижается себестоимость изделий.

Очевидно, что с точки зрения энергоемкости и снижения себестоимости более выгодным

является одностадийный вариант. Однако при одностадийной намотке необходимо совмещение трех процессов – пропитки, формообразования и консолидации – по основным технологическим параметрам, в первую очередь температурным и скоростным. В то же время требования к вязким свойствам матричного полимера и препрега на различных этапах процесса противоречивы.

Цель работы – оценить параметры процесса одностадийной намотки цилиндрических изделий и криволинейных стержней из армированного полиэтилентерефталата.

**Основная часть.** Исследовали процесс одностадийной намотки ленты на основе вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и стеклоровинга ЕС 13-2400 (массовое содержание  $(45 \pm 5)\%$ ) на полиэтиленовую трубу диаметром 90 мм и длиной 200 мм, используемую в качестве оправки. Экспериментальная технологическая линия, на которой исследовали процесс намотки цилиндрических изделий и криволинейных стержней, представлена на рис. 1. Линия смонтирована на базе пултрузионной установки в лаборатории технологии композиционных материалов кафедры механики материалов и конструкций. В ее состав входят шпулярник, экструдер ЧП 32×25, пропиточная головка, устройство намоточное. Между пропиточной головкой и устройством намоточным могут устанавливаться теплоизолирующий кожух и (или) ИК-нагреватель для обеспечения необходимого распределения температуры по длине ленты. Намоточное устройство позволяет наматывать ленту на вращающуюся и одновременно перемещающуюся поступательно оправку.

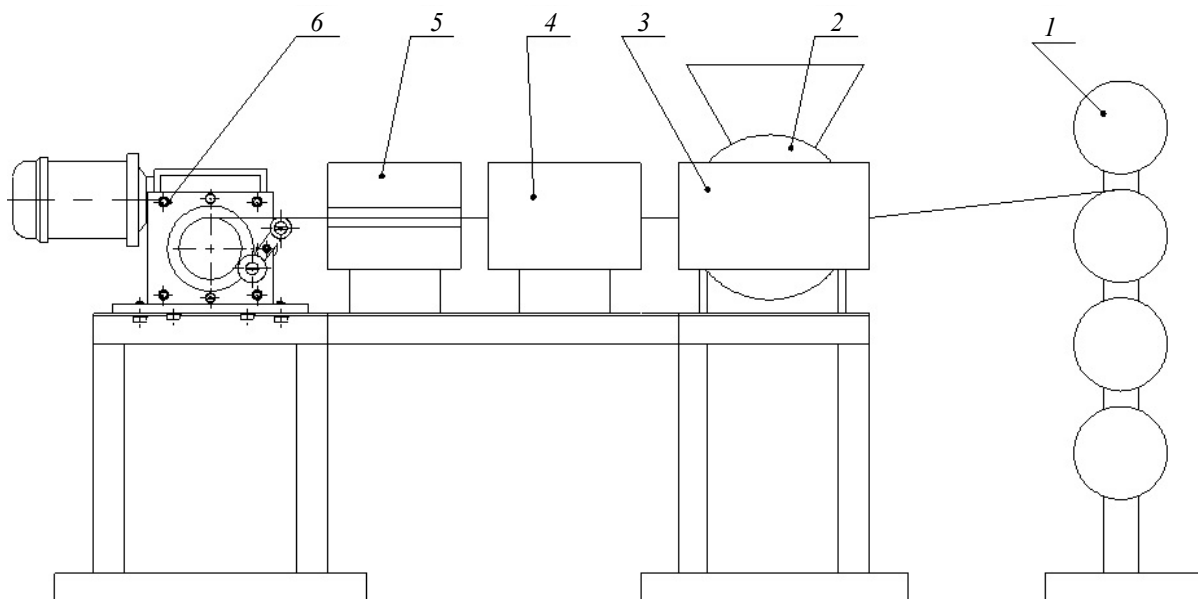


Рис. 1. Схема технологической линии для намотки цилиндрических и криволинейных изделий:  
1 – шпулярник; 2 – экструдер; 3 – пропиточная головка; 4 – теплоизолирующий кожух;  
5 – ИК-нагреватель; 6 – устройство намоточное

Условия полной пропитки в пропиточной головке, образования достаточной для пропитки полимерной прослойки и консолидации отдельных слоев ленты на оправке задаются соответствующими зависимостями между усилием  $F$  и скоростью протягивания (окружной скоростью намотки)  $v$ :

$$F(v) = \mu \cdot R_p \cdot b \cdot h^{1+n} \cdot \left[ (1+s) \cdot K_e \cdot \alpha \cdot \frac{R_p}{v} \right]^{-n}; \quad (1)$$

$$F(v) = \frac{\mu \cdot (2h_p \cdot R_p - h_p)^{0,5n} \cdot (s+2)^n \cdot b^{n+2} \cdot v^n \cdot R_p^{1-n}}{(n+2) \cdot h_p^{2n+1}}; \quad (2)$$

$$F(v) = R \cdot b \cdot K_c^n \cdot v^n \cdot \left[ \int_0^{x^*(v)} \frac{dx}{\mu(x, v)} \right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\mu$  – коэффициент консистенции;  $R_p$  – радиус цилиндрических элементов, на которых происходит пропитка;  $b$  – ширина, на которую раскладывается стеклоровинг;  $h$  – толщина пропитываемого слоя;  $n$  – показатель степени в законе течения расплава;  $s = 1/n$ ;  $K_e$  – эффективный коэффициент проницаемости волокнистого слоя;  $\alpha$  – угол обхвата;  $h_p$  – толщина полимерной прослойки;  $R$  – радиус оправки;  $K_c$  – безразмерный критерий консолидации;  $x^*$  – длина участка контакта слоев ленты, на котором температура выше температуры плавления матричного полимера.

Параметры степенного закона течения,  $\mu$  и  $n$  определяли по капиллярному методу. Температурную зависимость коэффициента кон-

систенции задавали в виде закона Аррениуса:

$$\mu(T) = \mu_0 \cdot \exp \left[ \frac{E}{R \cdot T} \right], \quad (4)$$

где  $\mu_0$  – параметр закона;  $E$  – энергия активации процесса вязкого течения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – термодинамическая температура.

Используя зависимость (4) и параметры  $\mu_0 = 2,9 \cdot 10^{-4}$  Па · с<sup>*n*</sup>,  $E = 63,9$  кДж/(моль · К), определяли коэффициент консистенции, входящий в уравнения (1–3).

Безразмерный критерий консолидации определяли по перколяционной модели [2], задавая степень консолидации не менее 0,95 ( $K_c = 4 \cdot 10^4$ ).

Температуру по зонам экструдера (260–290°C), пропиточной головки (290°C) задавали ниже температуры термоокислительной деструкции матричного полимера. Расстояние между пропиточной головкой и точкой контакта ленты с поверхностью оправки задавали минимально возможным для конструкции намоточного устройства (0,2 м).

По показателям технологических свойств материала, входящих в уравнения (1)–(3), рассчитывали «окно процесса» – систему линий в координатах  $F - v$ , которые ограничивают область параметров, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к отдельным его стадиям (рис. 2). Внутри «окна» обеспечивается удовлетворительное качество изделий по всем трем рассмотренным выше критериям.

Из рис. 2 видно, что для процесса намотки можно получить достаточно высокую производительность. До скоростей намотки около 80 мм/с



основным критерием, ограничивающим параметры процесса намотки, является критерий консолидации, а при скоростях более 80 мм/с – критерий пропитки волокнистого слоя.

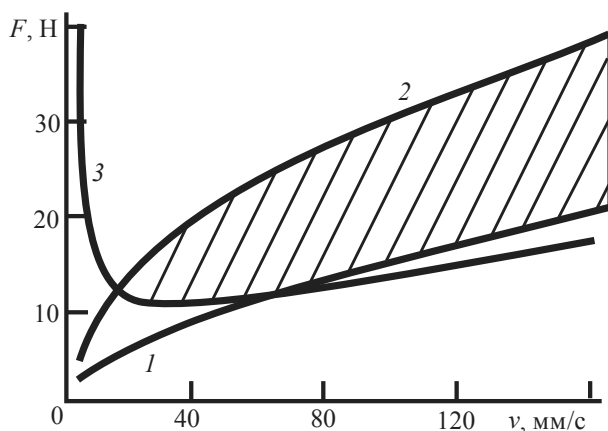


Рис. 2. Границы параметров намотки окружного слоя на термопластичную цилиндрическую заготовку по критериям:  
1 – пропитки; 2 – образования достаточной прослойки полимера; 3 – консолидации

При скорости намотки 56 мм/с и усилии натяжения около 20 Н, которые лежат в области «окна процесса» (см. рис. 2), получено удовлетворительное качество изделия по критериям пропитки и консолидации. Шаг намотки задавали равным  $(10 \pm 1)$  мм.

Полученное изделие показано на рис. 3. Наружную поверхность дополнительно прикатывали рифленным роликом. Усилие прижатия  $(10 \pm 2)$  Н. Свободная (наружная) поверхность имеет неровности, соизмеримые с характерными размерами (толщиной слоя) наполнителя.



Рис. 3. Макет цилиндрического изделия

Из изделия вырезали кольцевые образцы шириной  $(20 \pm 2)$  мм и испытывали на растяжение. Из характера разрушения образца следует, что между заготовкой и лентой существует достаточно прочная связь, так как произошло разрушение армирующего слоя, а не его размотка. Разрушающее напряжение в ленте составило 180 МПа, что соответствует прочности ленты при данной степени армирования.

По данной технологии получали также криволинейные стержни в виде хомутов. Здесь тоже намотку осуществляли непосредственно после пропитки непрерывного армирующего наполнителя. При этом использовали намоточное устройство, которое позволяет производить намотку с постоянной скоростью протяжки ленты из пропиточной головки и постоянным натяжением за счет планетарной передачи. Параметры процесса и схема практически идентичны намотке цилиндрического изделия. т. е. «окно процесса» на рис. 2 справедливо и для намотки овального изделия. По режимам, аналогичным для цилиндрических изделий, наматывали овальные изделия в виде хомутов шириной 20 мм, длиной 200 мм. Общий вид полученного изделия показан на рис. 4.



Рис. 4. Макеты овальных намотанных изделий

Полученные овальные изделия испытывали на растяжение. В результате испытаний на растяжение разматывания слоев не наблюдали, что показывает хорошую консолидацию слоев между собой. Разрушение происходило в гребне. Максимальные растягивающие напряжения в рабочей части в момент разрушения – до 230 МПа, а наибольшие напряжения в гребне – до 320 МПа.

**Заключение.** Разработаны основы, проанализированы закономерности и оценены параметры одностадийного процесса намотки цилиндрических и криволинейных изделий из вторичного полиэтилентерефталата. Разработана методика оценки параметров процесса намотки по критериям пропитки и консолидации. Разработанная методика может быть использована для определения оптимальных режимов намотки цилиндрических и криволинейных изделий армированной лентой на основе термопластичных связующих.

### Литература

1. Ставров, В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2006. – 482 с.
2. Карпович, О. И. Режимы высокоскоростной намотки однонаправленно армированных термопластичных лент / О. И. Карпович, А. Б. Гоманькова, В. П. Ставров // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2004. – Т. 9, № 3. – С. 76–80.

Поступила 28.02.2013

УДК 678.023

**Е. И. Кордикова**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**А. В. Спиглазов**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Д. И. Чиркун**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);  
**Е. А. Купраш**, инженер (БГТУ, г. Минск)

## УТИЛИЗАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Предложен способ переработки стеклопластиков для получения волокнистой составляющей, применяемой в качестве армирующего наполнителя для изготовления вторичных композиционных материалов. Теоретически показано и экспериментально подтверждено влияние режимов работы ударно-центробежной мельницы для получения волокнистой составляющей с наибольшим содержанием волокон с длиной больше эффективной. Полученные аналитические зависимости могут быть использованы для разработки конструкции элементов мельницы, а также при оптимизации режимов процесса измельчения.

The rehash expedient fibreglass for deriving of the filamentary component applied of in the capacity of reinforcing filler for fabrication of the sec composites is tendered. It is idealised displayed and experimentally agency of duties of the is shock-centrifugal crumber for deriving of a filamentary component with the greatest content of filaments with length more than the effective is affirmed. The gained analytical dependences can be used for development of a construction of devices of the crumber, and as by optimisation of a process conditions of refinement.

**Введение.** Волокнистые композиционные материалы на основе стеклянных волокон и полимерной матрицы обладают высокой прочностью, стойкостью к воздействию повышенных температур, химических веществ, воды и атмосферных факторов, поэтому нашли широкое применение при производстве транспортных средств, строительных конструкций и других изделий конструкционного назначения. Но эти же свойства, положительные для эксплуатации изделий, затрудняют переработку отходов производства и утилизацию изделий, отработавших установленный срок. В связи с расширяющимися объемами производства и применения изделий из волокнистых композиционных материалов и одновременно повышающимися экологическими требованиями проблема утилизации оказывается все более актуальной.

По экономическим и экологическим соображениям наиболее привлекательны технологии рециклинга композиционных материалов, обеспечивающие повторное использование компонентов. В первую очередь интерес представляют высокопрочные армирующие волокна в качестве наполнителя термопластичных полимеров для получения вторичных композиционных материалов. Эти материалы пригодны для изготовления изделий конструкционного назначения одним из известных способов – литьем под давлением, прессованием, экструзией и т. п.

Цель исследования – повышение прочности вторичного композиционного материала, получаемого в результате утилизации изделий за счет оптимизации процессов измельчения и получения высокой доли в измельченном продукте волокон с длиной больше эффективной.

**Основная часть.** При утилизации изделий из волокнистого композиционного материала предложена следующая схема: утилизируемый продукт нарезают на куски (размеры зависят от исполнения мельницы, но не более 100 мм), затем их обрабатывают в ударно-центробежной мельнице с отражателями; волокнистую фракцию, выделенную из измельченного продукта, совмещают с измельченными отходами термопластичных полимеров, в частности полиэтилена, полипропилена, полиамида, полиэтилентерефталата или их смесей; из полученной в экструдере пластицированной композиции (вторичного композиционного материала) формируют изделие.

Известно [1], что армирующие волокна в полной мере реализуют свою прочность в композиционном материале лишь в том случае, если их длина  $L$  не меньше так называемой эффективной длины, определяемой соотношением:

$$L \geq (\sigma_b d) / (2\tau), \quad (1)$$

где  $\sigma_b$  – разрушающее напряжение при растяжении волокон;  $d$  – средний диаметр волокон;  $\tau$  – прочность адгезионной связи между волокном и матричным полимером во вторичном волокнистом композиционном материале, определяемая экспериментально, например по методу фрагментации [2].

Волокна стекла, связанные исходным матричным полимером и образующие частицы неопределенной формы, утрачивают армирующую способность, и, как следствие, прочность вторичного композиционного материала оказывается низкой. Ввиду интенсивного механического воздействия в мельнице на куски утилизируемого

продукта длина волокон в измельченной массе оказывается меньше эффективной и потому недостаточна для полной реализации прочности волокон во вторичном композиционном материале.

Невысокая и неоднородная прочность адгезионной связи высокопрочных армирующих волокон с термопластичными полимерами также препятствует получению прочных вторичных материалов, снижая тем самым эффективность процесса утилизации.

Для разрушения матричного вещества (и связи между волокнами) кинетическая энергия частиц матрицы в момент удара об отражатель ударно-центробежной мельницы должна превышать удельную энергию разрушения этого компонента. Волокна при этом не должны разрушаться, поэтому их кинетическая энергия должна быть меньше удельной энергии хрупкого разрушения.

При частоте вращения  $n$  ротора радиусом  $R$  ударно-центробежной мельницы скорость  $v$  куска в момент удара об отражатель равна  $\pi n R / 30$ , кинетическая энергия единицы объема матрицы равна  $\rho_m v^2 / 2$ , а кинетическая энергия единицы объема волокна –  $\rho_v v^2 / 2$ .

Удельная энергия хрупкого разрушения единицы объема матричного вещества [1], имеющего модуль Юнга  $E_m$  и разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma_m$ , равна  $\sigma_m^2 / 2E_m$ . Удельная энергия хрупкого разрушения единицы объема армирующего волокна равна соответственно  $\sigma_v^2 / 2E_v$  [1].

Из приведенных формул следуют приближенные соотношения между показателями свойств компонентов и частотой вращения  $n$  ротора ударно-центробежной мельницы, при которых обеспечивается разрушение матрицы, но волокна не разрушаются, а именно:

$$30\sigma_m / (\pi R \sqrt{E_m \rho_m}) \leq n \leq 30\sigma_v / (\pi R \sqrt{E_v \rho_v}). \quad (2)$$

Структура волокнистых композиционных материалов неоднородна, а показатели свойств компонентов имеют разброс, поэтому предпочтительно задавать частоту вращения ротора примерно равной среднему значению границ, указанных в соотношении (2), а именно:

$$n = 15 \left[ \sigma_m / (\pi R \sqrt{E_m \rho_m}) + \sigma_v / (\pi R \sqrt{E_v \rho_v}) \right], \quad (3)$$

где  $\sigma_m$  – разрушающие напряжения при растяжении матрицы;  $E_m$ ,  $E_v$ ,  $\rho_m$ ,  $\rho_v$  – модули Юнга и плотности матрицы (индекс «м») и армирующих волокон (индекс «в») в утилизируемом изделии из волокнистого композиционного материала соответственно.

Если выполняется условие (2), то в процессе измельчения создаются наиболее благопри-

ятные условия для отделения волокнистой фракции от матрицы, т. е. энергия удара превышает энергию хрупкого разрушения матричного полимера, но не достаточна для разрушения волокон. Это способствует увеличению доли волокон большей длины в продукте измельчения. Высокая доля длинных волокон во вторичном композиционном материале обеспечивает более высокую его прочность при растяжении, изгибе и сжатии [1].

Применение формулы (3) упрощает задание частоты вращения ротора, необходимой для измельчения первичного композиционного материала при сохранении наибольшей длины волокон, и сокращает затраты времени на отработку подходящих режимов.

Для проверки предлагаемых решений утилизировали бракованные изделия из стеклопластика контактного формования на основе полиэфирной смолы ПН-1. Плотность стекла  $2,5 \text{ г/см}^3$ , модуль Юнга  $E_b = 70 \text{ ГПа}$ . Средний диаметр волокон  $d = 6 \text{ мкм}$ , среднее значение разрушающего напряжения при растяжении волокон  $\sigma_b = 2,5 \text{ ГПа}$ . Плотность матрицы  $\rho_m = 1,2 \text{ г/см}^3$ , модуль Юнга  $E_m = 3 \text{ ГПа}$ , среднее значение разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma_m = 35 \text{ МПа}$ . Эти показатели приводятся в справочной и учебной литературе, при необходимости они могут быть уточнены в результате испытаний известными методами [2].

В качестве матрицы для вторичного композиционного материала использовали смешанные отходы полипропилена и АБС-пластика, образующиеся при замене материала в рабочем цилиндре литьевой машины. Прочность адгезионной связи  $\tau$  между такой матрицей и стеклянными волокнами, найденная по методу фрагментации волокон [2], составляет  $\approx 1 \text{ МПа}$ . Эффективная длина стеклянных волокон во вторичном композиционном материале, рассчитанная по формуле (1), и ее среднее значение, найденное по методу фрагментации, равны примерно 4 мм.

Отходы стеклопластика контактного формования предварительно разделяли на куски с размерами 20–30 мм, превышающими указанное выше значение эффективной длины волокон во вторичном композиционном материале.

Измельчения кусков стеклопластика осуществляли в ударно-центробежной мельнице с диаметром ротора 450 мм ( $R = 225 \text{ мм}$ ). Длина разгонных лопаток составляла 150 мм, длина отражателей – 100 мм.

Из соотношения (2), при указанных выше показателях свойств, следует, что рабочая частота вращения ротора находится в диапазоне  $750 \text{ мин}^{-1} \leq n \leq 2850 \text{ мин}^{-1}$ , а среднее значение, вычисленное по формуле (3), равно  $1800 \text{ мин}^{-1}$ .

## Показатели структуры и прочности вторичного композиционного материала

Показатель	Частота вращения ротора, мин <sup>-1</sup>						
	750	1200	1600	1800	2000	2400	2850
Доля волокон, длина которых больше эффективной, мас. %	12	34	46	51	48	38	16
Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	24	36	42	45	41	39	28

Для экспериментальной отработки режимов измельчения частоту вращения ротора задавали в шести точках указанного диапазона и, в частности, равной среднему значению. Измельчение кусков стеклопластиков одной партии осуществляли для каждого из принятых значений частоты. Получаемый на выходе из мельницы продукт отсеивали на лабораторных ситах, отделяя волокнистые фракции. Взвешивая фракции, определяли массу волокон, средняя длина которых превышает указанную выше эффективную длину (4 мм).

Как следует из результатов эксперимента,  $P$  – доля в измельченном продукте волокон, имеющих длину  $L$  больше эффективной, существенно зависит от частоты вращения ротора мельницы, при этом характерно наличие ее максимального значения в рассчитанном ранее интервале значений частоты с учетом свойств компонентов.

В продукте, получаемом в ударно-центробежной мельнице при частоте вращения ротора менее 750 мин<sup>-1</sup>, т. е. менее нижней границы в соотношении (2), наблюдается значительная доля неизмельченных кусков. Поэтому доля выделенных из этого продукта волокон менее 10 мас. %. При частоте вращения 750 мин<sup>-1</sup> доля волокон, длина которых больше эффективной, составила 12 мас. %.

При частоте вращения ротора более 2850 мин<sup>-1</sup>, т. е. больше верхней границы в соотношении (2), в измельченном продукте преобладают мелкие фракции в виде смеси коротких волокон и частиц матричного полимера, но доля волокон, длина которых больше эффективной, также мала (менее 10%).

При значении  $n = 1800$  мин<sup>-1</sup>, вычисленном по формуле (3), доля волокон  $P$ , длина которых превышает эффективную, близка к максимальной (примерно 0,5) для продукта, получаемого из утилизируемого изделия.

Компоненты вторичного композиционного материала (измельченные отходы, полученные после обработки кусков в ударно-центробежной мельнице без классификации; матричный полимер – смесь полипропилена и АБС-пластика) совмещали в дисковом экструдере (диаметр диска 200 мм, частота вращения 100 мин<sup>-1</sup>, температура расплава 280°C). Степень наполнения в композициях задавали постоянной и равной 40 мас. % независимо от режимов измельчения стеклопластика.

Из полученной композиции прессовали изделия в виде короба с размерами 250×250 мм. Из плоского дна изделия толщиной 4 мм вырезали образцы для испытаний на изгиб (по 5–6 для каждого варианта).

Данные о доле выделенной волокнистой фракции и полученного на ее основе вторичного композиционного материала приведены в таблице.

Из таблицы видно, что вторичная волокнистая композиция, полученная по предлагаемому способу, содержит наибольшую (из числа исследованных вариантов) долю волокон (51 мас. %), длина которой превышает эффективную, и прочность ее при изгибе также наибольшая (45 МПа).

**Заключение.** Предлагаемый аналитический способ определения режимов процесса измельчения решает задачу выбора предпочтительных параметров работы мельницы в зависимости от ее функциональных размеров и свойств компонентов в волокнистом вторичном композиционном материале. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена зависимость длины волокон в измельченном продукте от энергии удара. Сохранение длины волокон в измельченной массе дает возможность вдвое увеличить прочностные характеристики вторичного композиционного материала. Полученные аналитические зависимости частоты вращения ротора от свойств компонентов первичного композиционного материала и геометрии мельницы позволяют отказаться от проведения трудоемких экспериментальных исследований по отработке режимов измельчения.

Результаты могут быть использованы на предприятиях по производству изделий из волокнистых композиционных материалов, в частности стеклопластиков контактного формования на ОАО «Осиповичский завод автомобильных агрегатов», СП «Липласт», ООО «Белкарпластик», СП «СМИавтотранс» и др.

## Литература

1. Ставров, В. П. Механика композиционных материалов: учеб. пособие / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2008. – С. 165.
2. Композиционные материалы. Лабораторный практикум / Е. И. Кордилова. – Минск: БГТУ, 2007. – С. 122–124.

Поступила 28.02.2013

УДК 678.6

**А. В. Спиглазов**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Е. И. Кордикова**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**О. И. Карпович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); **А. Н. Калинин**, инженер (БГТУ)

### СОВМЕЩЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Предложен эффективный и экономически выгодный способ совмещения волокнистой композиции из отходов стеклопластика и термопластичных полимеров. В качестве смесителя компонентов используется дисковый экструдер. Исследована и доказана эффективность предложенного решения. Получены вторичные композиционные материалы, имеющие более высокие значения физико-механических свойств, более длинные волокна в своем составе по отношению к аналогичным материалам, полученным в червячном экструдере.

The method of combination of a waste of glass fibres and thermoplastic polymers is offered. As the mixer of components the disk extruder is used. The effectiveness of the proposed solutions was investigated and proved experimentally. The secondary composite materials having higher values of physico-mechanical properties, longer fibres in the composition in relation to the analogous materials gained in the screw extruder are gained.

**Введение.** По экономическим соображениям при утилизации волокнистой фракции отходов стеклопластиков путем изготовления стеклоармированной композиции и формования изделий в качестве матрицы целесообразно использовать некондиционные отходы термопластичных полимеров и их смеси и вводить в композицию по возможности высокую долю волокон.

Согласно известной модели Келли – Тайсона [1], при наличии прочной адгезионной связи волокон с матрицей прочность при растяжении полимера, хаотически армированного дискретными волокнами, пропорциональна прочности и доле волокон, длина которых превышает эффективную. В то же время средняя длина стеклянных волокон, выделяемых из отходов стеклопластика экономически обоснованными способами, обычно не превышает 10 мм.

При экструзионном совмещении хрупких стеклянных волокон с полимерными расплавами интенсивность разрушения волокон возрастает по мере увеличения вязкости полимерного расплава и доли вводимых в него волокон.

Присутствие в композиции значительной доли коротких волокон обуславливает более интенсивное изнашивание рабочих поверхностей шнека и цилиндра экструдера. Дополнительные затраты на восстановление дорогих, но быстро изнашивающихся деталей экструдера также снижают технико-экономический эффект утилизации. В результате оказывается, что изделия, получаемые из отходов стеклопластика и полимеров, неконкурентоспособны по сравнению с аналогичными изделиями конструкционного назначения из первичных и вторичных неармированных полимеров.

Задачи исследований – повысить прочность композиционных материалов и изделий конструкционного назначения, формируемых из отхо-

дов термопластичных полимеров и их смесей и содержащих армирующие волокна, выделенные из отходов стеклопластика, снизить при этом абразивное воздействие волокон на экструдер и в результате повысить технико-экономическую эффективность утилизации отходов стеклопластика и отходов термопластичных полимеров.

**Основная часть.** Метод переработки вторичной волокнистой композиции включает несколько стадий:

- дозированный ввод и пластикацию термопластичного матричного полимера или смеси полимеров в червячном экструдере-пластикаторе;
- дозированный ввод армирующих волокон и совмещение их с расплавом матричного полимера или их смеси в рабочей полости экструдера-смесителя;
- вывод пластицированной композиции из рабочей полости экструдера-смесителя через выходное отверстие и формирование изделия из полученной композиции.

Армирующие волокна совмещают с расплавом термопластичного полимера или смеси полимеров в дисковом экструдере. Расплав матричного полимера вводят в рабочую полость дискового экструдера в области периферии диска, а армирующие волокна – в срединную часть полости через отверстие в корпусе дискового экструдера.

Дисковые экструдеры позволяют при относительно малых энергозатратах достигать высоких значений накопленной деформации сдвига, характеризующей смесительный эффект. Благодаря этому волокна, вводимые в такой экструдер, равномерно перемешиваются с расплавом матричного полимера.

В то же время дисковые экструдеры характеризуются низкими значениями давления, создаваемого на выходе из экструдера. Для совмещения армирующих волокон с расплавом

матричного полимера по экономическим соображениям необходимо иметь высокую производительность. Это достигается за счет увеличения частоты вращения диска и уменьшения зазора между диском и корпусом. Но в обоих случаях возрастает скорость сдвига, что приводит к разрушению армирующих волокон. Данное противоречие устраняется за счет оптимизации режимов совмещения по критерию максимума целевой функции:

$$F(D, r, \omega, h, d, \mu, n) = \dot{\gamma}(D, r, \omega, h, d, \mu, n) \cdot P_3(D, r, \omega, h, d, \mu, n), \quad (1)$$

где  $\dot{\gamma}(D, r, \omega, h, d, \mu, n)$  – накопленная деформация сдвига при перемещении композиции от точки ввода армирующих волокон с радиальной координатой  $r$  до выходного отверстия, ось которого совпадает с осью диска;  $P_3(D, r, \omega, h, d, \mu, n)$  – доля в композиции армирующих волокон, длина которых превышает эффективную;  $D$  – диаметр диска;  $r$  – радиальное расстояние от точки оси входного отверстия для ввода армирующих волокон до оси выходного отверстия экструдера-смесителя;  $\omega$  – угловая скорость диска;  $h$  – ширина рабочей полости экструдера-смесителя (зазор между корпусом и диском);  $d$  – диаметр выходного отверстия;  $\mu$  и  $n$  – коэффициент консистенции и показатель степени в законе течения пластицированной композиции.

Накопленную деформацию сдвига, входящую в формулу (1), определяют, используя известные зависимости ее от параметров рабочей полости дискового экструдера и угловой скорости диска.

Так, накопленная деформация сдвига при совмещении компонентов в дисковом экструдере связана с параметрами экструдера соотношением:

$$\dot{\gamma}(D, r, \omega, h, d, \mu, n) = \frac{\pi \omega h (D^3 - d^3)}{12 h \sqrt{3} Q_v(d, \mu, n)}, \quad (2)$$

где  $Q_v(d, \mu, n)$  – объемный расход нелинейно-вязкой жидкости со степенным законом течения через канал круглого сечения диаметром  $d$ .

Доля волокон, длина которых больше эффективной, равна

$$P_3(D, r, \omega, h, d, \mu, n) = 1 - F_6(L_3, D, r, \omega, h, d, \mu, n) \quad (3)$$

где  $F_6(L_3, D, r, \omega, h, d, \mu, n)$  – значение функции распределения длины волокон для аргумента  $L_3$ , равного, в свою очередь, эффективной длине отрезка волокна, растягиваемого полимерным расплавом со скоростью сдвига:

$$\dot{\gamma}(r, \omega, h, d, \mu, n) = \frac{h \omega^2 r^2}{Q_v(d, \mu, n)}. \quad (4)$$

Длина волокон, получаемых после экструзии в композиции с полимерным расплавом, распределена по закону Вейбулла с параметрами  $L_3$  и  $V_6$  [1–3]. При этом коэффициент вариации длины волокон  $V_6$  имеет значения, близкие к 1. Из этих соотношений находят долю волокон, длина которых больше эффективной.

Из расчетов по предлагаемым формулам следует, что в центральной части рабочей полости дискового экструдера скорости сдвига меньше, чем на периферии, поскольку они обратно пропорциональны отношению расстояния от точки ввода к радиусу диска.

При низких скоростях сдвига меньше разрушительное воздействие полимерного расплава при смешивании с армирующими волокнами. Однако если волокна вводят в дисковый экструдер вблизи от оси диска, то накопленная деформация сдвига композиции до выхода ее из экструдера может оказаться недостаточной для качественного совмещения расплава с армирующими волокнами: они могут быть не полностью покрыты матричным полимером. Волокна, не связанные полимером, имеют низкий армирующий эффект, а прочность композиции может оказаться даже ниже прочности матричного полимера.

С учетом этого и известных соотношений для скоростей сдвига и накопленной деформации в рабочей полости экструдера находится зависимость доли волокон, длина которых больше критической, от расстояния от оси диска до точки ввода армирующих волокон.

Таким образом, имеет место альтернативное влияние скорости сдвига и накопленной деформации сдвига на эффективность совмещения компонентов и разрушение волокон в экструдере-смесителе. Влияние обоих факторов учитывает произведение накопленной скорости сдвига и доли волокон, длина которых больше эффективной, как функция расположения места ввода армирующих волокон (целевая функция).

Анализ целевой функции с использованием указанных выше известных соотношений показывает, что в широком диапазоне варьирования показателей вязких свойств матричного полимера и геометрических параметров дискового экструдера-смесителя экстремум данной целевой функции при массовой доле волокон от 40 до 50% достигается, если армирующие волокна вводятся в рабочую полость дискового экструдера в торцевой части корпуса через отверстие, отстоящее от входного отверстия для расплава термопластичного матричного полимера или смеси полимеров и от оси выходного отверстия для композиции на расстоянии 0,3–0,7 радиуса диска.

**Характеристики структуры и свойств композиционного материала на основе смеси термопластичных полимеров АБС-ПП и волокнистых отходов измельченного стеклопластика**

Показатель	Положение точки ввода волокнистой массы в долях от радиуса $R$ диска относительно его центра		
	$0,2R$	$0,5R$	$1R$
Содержание волокон			
среднее значение, мас. %	50	50	50
коэффициент вариации, %	10	8	8
Длина волокон			
среднее значение, мм	7,0	5,5	1,1
доля фракции менее 4 мм, мас. %	25	45	95
Среднее значение прочности, МПа			
при растяжении	12	25	19
при изгибе	24	45	32

Устройство для осуществления предлагаемого метода содержит червячный экструдер-пластикатор термопластичного матричного полимера или смеси полимеров со средствами их дозированного ввода и отверстием для вывода пластицированного полимера, дисковый экструдер для совмещения расплава термопластичного матричного полимера или смеси полимеров с армирующими волокнами, средства дозированного ввода армирующих волокон в рабочую полость дискового экструдера, например шнековый питатель, выходное отверстие для вывода пластицированной композиции из рабочей полости для формования изделия из полученной композиции.

Рабочая полость в дисковом экструдере образована диском и периферийной и торцевой частями корпуса; входное отверстие для расплава термопластичного матричного полимера или смеси полимеров расположено в периферийной части корпуса, образующего рабочую полость, выходное отверстие для композиции – по оси торцевой части корпуса, а отверстие для дозированного ввода армирующих волокон в рабочую полость дискового экструдера – в торцевой части корпуса и отстоит от входного отверстия для расплава термопластичного матричного полимера или смеси полимеров и от оси выходного отверстия для композиции на расстоянии  $0,3-0,7$  радиуса диска.

Компаунд выдавливали из накопителя, формировали заготовку, из которой прессовали плиты с размерами  $250 \times 250 \times 5$  мм. Из плит вырезали образцы с размерами  $20 \times 20$  и  $100 \times 100$  мм для оценки параметров структуры и стандартные образцы для испытаний на растяжение и изгиб.

После выжигания матричного полимера из образцов с размерами  $100 \times 100$  мм измеряли длину волокон, находили ее среднее значение и

долю волокон, длина которых меньше эффективной (4 мм).

Результаты испытаний представлены в таблице.

**Заключение.** Для сравнения из тех же компонентов и при тех же параметрах процесса получали компаунд, загружая волокна в экструдер-смеситель, т. е. с хаотической ориентацией по отношению к направлению винтового канала червяка. В материале, полученном в дисковом экструдере, длина более чем 95 мас. % волокон не менее, чем эффективная (4 мм), тогда как в материале, полученном при совмещении в червячном экструдере, эта доля менее 50%. Средняя длина волокон в материале, полученном из компаунда по предлагаемому способу, на 25% выше.

Прочность при растяжении материала выше на 26%, а при изгибе – на 17%, чем при смешении в червячном экструдере.

Из результатов сравнения следует, что заявленная цель исследования достигается.

### Литература

1. Ставров, В. П. Механика композиционных материалов: учеб. пособие. / В. П. Ставров – Минск: БГТУ, 2008. – С. 165.
2. Ставров, В. П. Механизмы разрушения стекловолокна при совмещении с полимерным расплавом в червячном экструдере / В. П. Ставров, Е. В. Шубенкова // The 4th International Symposium on Failure Mechanics of Materials and Structures, 20–23 Oct. 2007. – Augustów, 2007. – P. 251–254;
3. Ставров, В. П. Влияние режимов совмещения компонентов в червячном экструдере на прочность стеклоармированных термопластов / В. П. Ставров, Е. В. Шубенкова // Актуальные проблемы прочности: материалы 46-й Междунар. конф., в 2 ч.: ч. 1; 15–17 окт. 2007 г. / ВГТУ. – Витебск, 2007. – С. 270–274.

*Поступила 28.02.2013*

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**, ведущий сотрудник (Госстандарт)

### ИНЕРТНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ АКТИВНОСТИ ВОДЫ

Работа посвящена инертным наполнителям, необходимым при измерении показателя «активность воды» в жидких пищевых продуктах методом точки росы на охлаждаемом металлическом зеркале. Помимо стандартного порошка целлита, рекомендованного производителем и применявшегося в работе анализатора активности Roremeter RM-10, рассмотрены медицинские сорбенты, глинистые минералы, керамические изделия, пищевые волокна, инертные неорганические вещества. Показано влияние на величину активности воды вида пористого наполнителя как в сухом, так и во влажном состояниях. В качестве наиболее эффективных заменителей целлита рекомендованы: активированный уголь, лигнин гидролизный, каолин, силикагель, тертый красный и огнеупорный кирпич, осколки керамической плитки.

The method of water activity determination, which is based on the mirror dew-point temperature measurement, is described; its abilities and limitations are demonstrated in comparison with similar methods. There is necessity of inactive filler use with liquid samples to be investigated is outlined among the difficulties of the method. A number of inactive fillers for water activity analyzer Roremeter RM-10 are tested. The comparative analyses of their features and standard Cellit-powder characteristics is provided. It is shown the regime and duration of the preparatory calcination could be crucial for some of tested samples application. It is displayed with not dried cleaved lignine that residual water could falsify the results of water activity measurement. Carefully dried Absorbent carbon, cleaved lignine, kaolin, pounded red and fire brick, ceramic plate pieces are found as the best Cellit substituents.

**Введение.** В настоящее время в различных странах выпускается ряд приборов для измерения активности воды в различных продуктах и материалах. По сравнению с классическими методами их отличает высокое быстродействие, легкость в использовании, приемлемая для практических применений точность. Большинство из них не могут непосредственно работать с жидкими образцами и требуют помещения проб в инертную матрицу с развитой поверхностью. Чаще всего производители применяют специально подготовленные дорогостоящие вещества [1, 2].

В связи с этим в данной работе решалась задача замены импортного инертного наполнителя на иные, более доступные и дешевые вещества.

**Основная часть.** Контроль параметра «активность воды» ( $A_w$ ) как показателя качества влажосодержащих пищевых продуктов ведут путем измерения точки росы, значение которой связано с величиной  $A_w$  [3]. Наиболее эффективные средства измерения этой термодинамической характеристики используют метод охлаждаемого зеркала. При этом образец находится в равновесии с воздушной средой измерительной камеры, в которой находится зеркало и устройство, обнаруживающее конденсацию на зеркале. В равновесном состоянии относительная влажность воздуха в камере имеет такое же значение, как и активность воды образца. В действительности, поскольку для ус-

корения процесса в таких приборах применяется принудительная вентиляция и динамическое изменение температуры с помощью холодильника Пельтье, равновесное состояние не достигается, а возникающая погрешность выбирается за счет калибровки прибора по стандартному образцу. Точка появления первой конденсации на зеркале определяется фотоэлементом, на который падает отраженный от зеркала пучок света.

Точность измерения, обеспечиваемая такими приборами при температуре точки росы выше  $0^\circ\text{C}$ , достигает  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . При более низких температурах водяная или ледяная пленка образуется с запаздыванием и погрешность может увеличиться до нескольких градусов Цельсия. Определенные трудности при работе с такими приборами представляет и защита от пыли и иных осадений увлажненного в процессе измерений зеркала [1]. Наличие загрязнений зеркала провоцирует раннюю конденсацию и ведет к завышенным измеренным значениям термодинамических параметров образца.

Один из наиболее распространенных в Европе анализаторов активности воды Roremeter RM-10 (NAGY Messsysteme GmbH, Германия), который использовался и нами, обеспечивает устойчивость результатов измерений в отношении указанных факторов за счет применения инертных наполнителей – стандартной матрицы, заполненной влагой и являющейся моделью реального продукта.



В качестве стандартного инертного наполнителя рекомендуется очищенный порошок целлита – сплава кобальта, хрома, никеля и молибдена [4].

Производство данного сплава является энергоемким процессом, что, наряду с требованием обеспечения его чистоты, обуславливает его высокую стоимость. Поэтому целью наших исследований было изучение возможности применения иных инертных пористых наполнителей.

Нами были проанализированы различные виды наполнителей: медицинские сорбенты, глинистые минералы, керамические изделия, пищевые волокна и инертные неорганические вещества. Ранее [1, 2] в качестве инертных наполнителей нами уже были испытаны различные ткани, которые продемонстрировали хорошие метрологические характеристики, но обладали недостаточной поглощающей способностью, что часто приводило к образованию капель или фильтра в кювете. В этой связи в данной работе нами применялись мелкодисперсные вещества с особо развитой поверхностью. Среди них рассматривались следующие вещества.

Активированный уголь содержит огромное количество пор и поэтому обладает очень большой удельной поверхностью на единицу массы, а следовательно – высокой адсорбцией.

Кварцевый песок пылевидный, марки Б по ГОСТ 9077 – маршалит, который используют в качестве наполнителя суспензий для изготовления форм при литье по выплавляемым моделям, а также в качестве компонента электродных покрытий.

Целлюлоза микрокристаллическая – пищевые волокна, выделенные из растительной клетчатки. По своим свойствам она близка к натуральной целлюлозе, находящейся в виде естественного компонента в пищевых продуктах.

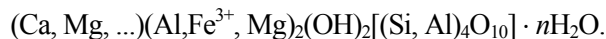
Лигнин гидролизный получают глубокой переработкой древесины хвойных пород; медицинский энтеросорбент.

Оксид алюминия – неорганический адсорбент, широко применяемый в технике для осушки различных сред и для других целей. Структура окиси алюминия зависит от типа исходной гидроокиси, остаточного содержания воды, наличия окислов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также от условий термической обработки [5, 6].

В литературе под термином «глинистые минералы» часто понимают не только тонкодисперсные слоистые силикаты, но и ряд других тонкодисперсных минералов, не всегда относящихся к подклассу слоистых силикатов. Классификация их основана на учете следующих показателей: соотношение числа тетраэдрических

и октаэдрических сеток в структурном пакете, характер заполнения октаэдров в октаэдрическом слое, величина и положение заряда в кристаллической решетке. Нами были проанализированы минералы группы каолинита (двуслойный пакет, диоктаэдрический характер заполнения) и монтмориллонита (трехслойный пакет, диоктаэдрический характер заполнения). Каолин – глина белого цвета, состоящая из минерала каолинита –  $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ , основные свойства которой – высокая огнеупорность, низкие пластичность и связующая способность. В каолините водородные связи между гидроксильными группами октаэдрической сетки одного пакета и кислородами тетраэдрической сетки соседнего пакета обеспечивают настолько прочное взаимодействие, что вхождение молекул воды, катионов или каких-либо других компонентов в межпакетные пространства становится невозможным. Поэтому каолинит не способен к межпакетной сорбции вещества.

В мировой литературе для обозначения всех минералов группы монтмориллонита в качестве синонима часто используется термин «сметиты». Это название произошло от греческого слова «сметкос», что значит «мыло», так как водные суспензии монтмориллонита бывают мылкими на ощупь. Обобщенная кристаллохимическая формула диоктаэдрического монтмориллонита выглядит следующим образом:



Благодаря низкой величине заряда и слабому электростатическому взаимодействию между трехслойными пакетами и межпакетными катионами данные минералы способны к межпакетной сорбции различных веществ – катионов, молекул воды, многих органических соединений [7].

Силикагель представляет собой высушенный гель, образующийся из перенасыщенных растворов кремниевых кислот ( $nSiO_2 \cdot mH_2O$ ) при  $pH > 5-6$ .

В основу общепринятой классификации керамических материалов и изделий положена структура пор. Согласно этой классификации изделия разделяются на две основные группы:

- 1) пористые, имеющие землистый излом и пропускающие воду;
- 2) спекшиеся, дающие блестящий, раковистый излом и не пропускающие воду.

Кроме этого, изделия классифицируются и по другим признакам. По назначению в отдельных элементах зданий и сооружений нами были использованы стеновые изделия (кирпичи), а также изделие для внутренней облицовки стен – глазурированная плитка (кафель). Керамическая плитка или кафель – это, как правило, прямоугольные пластины из обожженной керамики [8].

Хрусталь – это свинцово-силикатное стекло, содержащее 13–30% и более окислов свинца и до 17% окислов калия.

Подготовка образцов, как правило, ограничивалась только измельчением до порошкообразного состояния. Однако гигроскопичные вещества требовали предварительного обезвоживания. В частности, силикагель прокаливали при 300°C в течении трех часов. Сметит диоктаэдрический промывали из медицинского препарата с последующим высушиванием при 105°C в течении часа. Алюминия оксид прокаливали при 1200°C. Лигнин гидролизный высушивали при 105°C в течение часа.

Измерения проводились при температуре окружающей среды ( $25 \pm 1$ )°C, при которой не менее часа выдерживались и подготовленные образцы.

В качестве контроля было взято значение активности воды для насыщенного раствора NaCl с порошком целлита. Все данные сравнивались с табличным значением активности воды насыщенного раствора NaCl, которая при 25°C составляет 0,7529. Погрешность используемого нами прибора составляет  $\pm 2\%$ .

Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

#### Среднее значение активности воды насыщенного раствора NaCl для разных наполнителей

Вид наполнителя	$A_w$
1. Порошок целлита	0,763
2. Активированный уголь	0,762
3. Маршалит	0,776
4. Целлюлоза микрокристаллическая	0,790
5. Лигнин гидролизный	0,949
6. Лигнин гидролизный высушенный	0,764
7. Алюминия оксид непрокаленный	0,824
8. Алюминия оксид прокаленный	0,798
9. Сметит диоктаэдрический	0,720
10. Каолин	0,765
11. Силикагель	0,767
12. Техническая керамика	0,774
13. Красный кирпич	0,765
14. Огнеупорный кирпич	0,766
15. Кафельная плитка	0,764
16. Хрусталь	0,756

Из приведенных в таблице данных видно, что при использовании в качестве наполнителя активированного угля, каолина, силикагеля, хрустала, кирпичей и кафеля достигаются наиболее близкие значения активности воды к контрольному образцу.

В случае применения смектита диоктаэдрического установлено самое низкое значения

активности воды. Было обнаружено довольно высокое значение активности воды при применении лигнина гидролизного, что указывало на высокую влажность исходного материала.

Полученные результаты в некоторой степени определяются количеством остаточной влаги в образцах. Так, при высушивании лигнина значение активности воды, исходно содержащейся в нем, уменьшилось с 1,000 до 0,015. Менее существенное влияние оказало прокаливание на оксид алюминия: активность исходной воды снизилась при этом с 0,460 только до 0,433.

**Заключение.** В результате данной работы обнаружено, что в качестве инертного пористого наполнителя вместо порошка целлита можно применять не только тканевые материалы, но и другие дешевые вещества, которые дают сопоставимые с порошком целлита результаты. Наиболее пригодными заменителями среди исследованных веществ являются: активированный уголь, лигнин гидролизный, каолин, силикагель, тертый красный и огнеупорный кирпич, осколки керамической плитки. Для получения наиболее достоверных результатов образцы должны предварительно высушиваться до удаления остаточной влаги.

#### Литература

1. 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.
2. Изучение активности воды в жирных молочных продуктах: отчет о НИР (заключ.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. темы С. С. Ветохин. – Минск, 2010. – 69 с. – № ГР 20091078.
3. Методы и средства измерения влажности [Электронный ресурс] / Lot84.narod.ru: информационный сайт. – М., 2005. – Режим доступа: <http://lot84.narod.ru/msfu/metod/metod1.htm> – Дата доступа: 01.12.2012.
4. Ортопедическая стоматология. Протезирование съемными пластиночными и бюгельными протезами: учеб. пособие / под ред. С. А. Наумовича. – Минск: БГМУ, 2009. – С. 112–198.
5. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б. Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – С. 190–232.
6. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – С. 77–115.
7. Соколова, Т. А. Глинистые минералы в почвах / Т. А. Соколова, Т. Я. Дронова, И. И. Толпешта. – Тула: Гриф и К, 2005 – С. 16–40.
8. Юшкевич, М. О. Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – С. 5–40.

Поступила 28.02.2013

УДК 614.83:665

**Ю. С. Радченко**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**АНАЛИЗ РИСКА ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ**

В работе приведена последовательность проведения анализа риска установок нефтепереработки. Рассмотрены возможности использования существующих методов оценки последствий аварийных ситуаций на установках нефтеперерабатывающих предприятий и методы оценки вероятности возникновения и развития аварийной ситуации. Предложены различные мероприятия, направленные на обеспечение требуемого уровня безопасности объектов нефтепереработки.

Consistency of carrying out of risk analysis of oil-refining enterprises has been given in the article. Possibilities of existing methods of assessment of aftereffects at oil-refining enterprises and methods of estimation of possibility of origin of emergency have been considered. Some activities that are directed to ensuring of the demanded level of safety of oil-refining enterprises have been suggested.

**Введение.** Технологические установки и объекты нефтепереработки (НПП) относятся к сложным технологическим системам, которые предназначены для реализации процессов переработки углеводородного сырья в товарные продукты или полуфабрикаты, идущие на дальнейшую переработку. К элементам этой технологической системы относятся не только основное технологическое оборудование (колонные аппараты, реакторы, технологические трубопроводы, резервуары, насосно-компрессорное оборудование и т. д.), но и оборудование, которое предназначено для регламентированного функционирования технологического оборудования (оборудование электроснабжения, системы КИПиА, системы водоснабжения и канализации и т. д.). Число элементов технологической установки НПП, способных в той или иной мере повлиять на возникновение и развитие аварийной ситуации, в зависимости от сложности установки может достигать от нескольких сотен до тысяч. В связи с этим анализ риска подобных технологических систем – задача достаточно сложная, требующая знаний технологии, особенностей элементов системы и взаимосвязи их между собой. В настоящее время для сложных технических систем авиационной и космической промышленности, атомной энергетики методология анализа риска разработана и опробована достаточно широко. Адаптация этих методов к условиям НПП и возможность их использования при анализе риска установок и объектов нефтепереработки – актуальная проблема в настоящее время.

**Основная часть.** Риск эксплуатации промышленных предприятий, как правило, связан с бесконтрольным высвобождением энергии или утечками взрывопожароопасных или токсических веществ. Причем реальную опасность для окружающих представляет не все предприятие, а отдельные его структурные подразделения (установки, цехи, производства, склады

и т. д.). Вполне очевидно, что одни подразделения предприятия более опасны, чем другие, и для эффективного проведения анализа необходимо разбить предприятие на подсистемы, чтобы выявить участки и подразделения, являющиеся источниками опасности, и далее оценить их риск [1].

Технологические установки и объекты нефтеперерабатывающих предприятий обладают рядом специфических особенностей, которые требуют особого подхода при анализе риска и использовании известных методов и методик оценки последствий возможных аварийных ситуаций, а также оценки вероятности возникновения и развития аварийной ситуации. Специфика установок нефтепереработки определяется высокими взрывопожароопасными свойствами технологических сред, обращающихся в оборудовании, высокой температурой и повышенным давлением при реализации технологических процессов. Анализ оборудования установок НПП, как элементов сложной технологической системы, по содержанию взрывопожароопасных веществ, количеству каждого вида оборудования на установках, частоте и характерам отказов и неполадок позволил условно поделить его на следующие виды: колонные аппараты, резервуары и емкости, теплообменное оборудование, нагревательные печи, насосно-компрессорное оборудование, технологические трубопроводы.

Учитывая специфику установок нефтепереработки и современные методы анализа риска опасных производственных объектов, которые использовались для решения подобных проблем в других отраслях промышленности, предлагаются следующие основные этапы анализа риска эксплуатации установок нефтепереработки.

На первом этапе проводится идентификация опасности данного объекта, под которой понимается процесс ее выявления с учетом особенностей промышленного объекта (технологии,

параметров конструкции применяемого оборудования, физико-химических свойств обращающихся веществ, их количества и т. д.) и определения характеристик, в результате чего составляется перечень нежелательных событий, приводящих к аварии.

В ходе идентификации опасности необходимо определить количество каждого вещества, которое находится в емкостном оборудовании (колонных аппаратах, емкостях, резервуарах) и в нагревательных печах как аппаратах с огневым обогревом, и выделить элементы с наибольшим содержанием опасных веществ. При выявлении количества вещества в каждом виде оборудования необходимо учесть их агрегатное состояние, установить и уточнить технологические параметры эксплуатации оборудования (температура и давление системы, соотношения отдельных компонентов), физико-химические свойства веществ (пределы взрываемости, температуры самовозгорания, температуры вспышки и т. д.). Кроме этого, необходим анализ наиболее характерных дефектов и неполадок с учетом количества отказов по каждому виду оборудования (колонны, резервуары, емкости, трубопроводы, нагревательные печи, насосы и компрессоры).

На основе анализа распределения веществ по отдельным видам оборудования, агрегатному состоянию веществ и технологическим параметрам выявляется наиболее «энергоёмкое» оборудование, под которым в данном случае понимается оборудование, содержащее наибольшее количество углеводородного вещества. По результатам анализа количества отказов и неполадок выявляется наиболее «проблемное» оборудование, т. е. оборудование, которое имеет наибольшее количество отказов, способных привести к аварийной ситуации. На основе распределения веществ в каждом элементе оборудования и с учетом их физико-химических свойств необходимо провести экспресс-оценку параметров возможного взрыва, пожара, характеристику токсического заражения с определением зон поражения и количеством возможных жертв. Экспресс-оценку можно провести по известным методикам [1–3], которые позволяют в короткие сроки с достаточной точностью для данного этапа определить возможные последствия аварийной ситуации на установках нефтепереработки, на основании чего принять решение о дальнейшем более детальном проведении анализа риска.

В случае принятия решения об относительной безопасности промышленного объекта и целесообразности проведения дальнейшего анализа риска разрабатываются организационные мероприятия по поддержанию существующего

уровня безопасности данного объекта (периодическая подготовка и аттестация персонала, своевременный и качественный ремонт оборудования, ведение технологического режима в пределах регламентированных параметров и т. д.).

При необходимости проведения дальнейшего анализа риска проводится его оценка, которая состоит из анализа частоты возникновения аварийной ситуации и последствий аварийной ситуации (второй этап). Анализ частоты заключается в определении вероятности возникновения конкретной опасности, при этом используются качественные (логические методы, экспертные оценки) и количественные (использующие статистические данные по аварийности и надежности технологической системы, соответствующие типу объекта или виду деятельности) методы оценки.

На основе перечня наиболее «энергоёмкого» и «проблемного» оборудования производится анализ неполадок и отказов оборудования и анализ аварий, ранее произошедших на данном или подобных объектах. Результатом анализа неполадок и аварий является выявление причины возникновения аварийных ситуаций и их последствий. На основе этого выявляются причинно-следственные связи отдельных событий, приводящих к аварийной ситуации, и сценарии возможных аварийных ситуаций. Количественные характеристики отказов и неполадок оборудования (вероятность отказа, интенсивность потока отказов, средняя наработка на отказ) определяется по известным математическим зависимостям, принятым в теории надежности, для каждого вида отказа или неполадки.

По известным сценариям возникновения и развития аварийных ситуаций с учетом технологических связей отдельных элементов технологической схемы и количественных характеристик отказов и неполадок строятся логико-графические схемы развития аварийных ситуаций для наиболее «энергоёмкого» и «проблемного» оборудования, перечень которого выявлен ранее. Результатом данного этапа анализа риска – оценки вероятности возникновения аварийной ситуации – являются количественные показатели, полученные с помощью логико-графических схем.

Третий этап анализа риска эксплуатации оборудования – анализ последствий – включает оценку воздействия взрыва, пожара на людей, имущество и окружающую среду. Для прогнозирования последствий необходимо оценить физические эффекты нежелательных событий (пожара, взрыва, токсического выброса). Анализ последствий от аварийных событий проводится на основе ранее проведенного распределения веществ по технологическим блокам и по

отдельным видам оборудования с учетом технологических процессов и физико-химических свойств технологической среды. На начальной стадии определяется количество газовой и жидкой фазы в оборудовании. Газовая фаза при разгерметизации оборудования в полном объеме участвует в образовании взрывоопасного облака. При оценке поведения жидких углеводородов в результате разгерметизации оборудования рассматриваются варианты с полным разрушением оборудования и участием в формировании площади испарения и взрывоопасного облака всего объема жидкой фазы. Кроме этого, необходимо учесть вариант разгерметизации оборудования в результате появления дефектов в оборудовании (трещины, разгерметизация запорной арматуры, действие коррозии). Для этого необходимо определить количество выброшенного вещества и площадь разлива жидких углеводородов. Количество выброшенного вещества оценивается по форме и размерам отверстия с учетом физических свойств жидких продуктов по известным из гидравлики зависимостям. По физическим свойствам, параметрам эксплуатации и площади пролива определяется масса парагазового облака, образованного при испарении с поверхности разлива жидкой фазы. Параметры взрывного воздействия на окружающие объекты, теплового воздействия пожара, пролива и огневого шара определяются на основе общей массы парагазового облака, образованного в результате суммы количества газовой и паровой фазы. На основе полученных результатов определяется воздействие на здания и сооружения, а также количество возможных пострадавших. Для определения возможности разрушения наиболее «энергоемкого» оборудования (колонных аппаратов, резервуаров, нагревательных печей) и дальнейшего развития аварий по принципу «домино» необходимо провести оценку воздействия взрывной волны на это оборудование.

**Заключение.** Результатом анализа риска является разработка мероприятий, направленных на повышение надежности оборудования, оснащение системами противоаварийной защиты (ПАЗ), совершенствование управления технологическим процессом и снижение потенциальной опасности объекта.

Под повышением надежности оборудования в данном случае понимается комплекс мероприятий, направленных на снижение вероятно-

сти возникновения аварийной ситуации в результате отказа или неполадки отдельных видов оборудования. К данному блоку также можно отнести мероприятия по замене устаревшего оборудования на современное и более надежное, повышение качества ремонта оборудования, более эффективную защиту оборудования от коррозии, применение герметичных насосов для перекачки сжиженных газов и ЛВЖ.

Оснащение установок НПП системами ПАЗ, которые предназначены для контроля достижения значений технологических параметров до критических и своевременного перевода системы в безаварийное состояние, является в настоящее время обязательным условием при проектировании, строительстве и реконструкции установок.

Под совершенствованием управления технологическим процессом понимаются мероприятия, направленные на своевременное обнаружение изменения технологических параметров и предупреждение возникновения аварийной ситуации за счет внедрения экспертных систем и повышения уровня подготовки обслуживающего персонала.

Под снижением потенциальной опасности объекта подразумеваются технологические мероприятия, направленные на снижение потенциальной опасности объекта, а именно снижение технологических параметров процессов (температуры, давления), замена отдельных компонентов технологической системы, обладающих высокими взрывопожароопасными свойствами, на вещества с более низкими взрывопожароопасными характеристиками, снижение количества взрывопожароопасных и токсичных веществ, одновременно находящихся на объекте.

### Литература

1. Методические указания по проведению анализа риска опасных производственных объектов (РД 30-418-01): утв. Госгортехнадзором России 10.07.01. – М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 2001. – 18 с.
2. Пожарная безопасность. Общие требования: ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. – Введ. 01.07.92. – М.: Государственный комитет по стандартам, 1992. – 108 с.
3. Оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей (РД 03-409-01): утв. Госгортехнадзором России 26.06.01. – М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 2001. – 16 с.

*Поступила 28.02.2013*

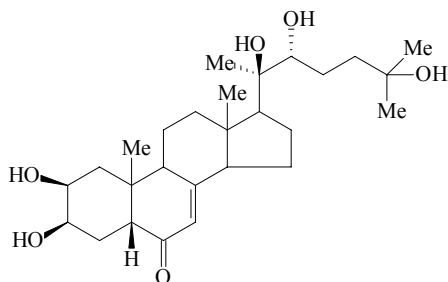
УДК 547.786+577.175.24

**И. П. Антонец**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Я. М. Каток**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ИЗОКСАЗОЛИН-, ИЗОКСАЗОЛ- И ПИРАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НОВЫХ 1,2-ДИАЦИЛ-1-АЛКИЛГИДРАЗИНОВ**

Осуществлен синтез ряда изоксазолин-, изоксазол- и пиразолкарбонновых кислот или их сложных эфиров посредством реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения соответствующих нитрилоксидов или диазометана к ненасыщенным диполярофилам. Полученные соединения представляют интерес как предшественники новых 1,2-диацил-1-алкилгидразинов, перспективных в качестве высокоселективных инсектицидов.

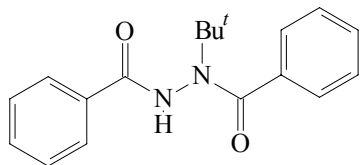
A number of isoxazoline-, isoxazole- and pyrazole carboxylic acids or their esters has been synthesized via the 1,3-dipolar cycloaddition of corresponding nitrile oxides or diazomethane to unsaturated dipolarophiles. The obtained substances are of the interest as the precursors of new 1,2-diacyl-1-alkylhydrazines which are perspective as highly selective insecticides.

**Введение.** Как известно, процессы линьки и метаморфоза насекомых контролируются несколькими гормонами, в частности экдистероидами. Основным представителем последних является 20-гидроксиэкдизон [1, 2]:

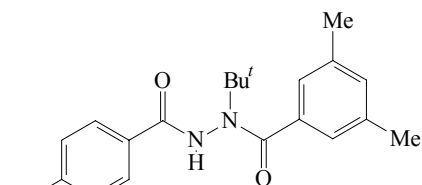


Нарушение нормального течения линьки и метаморфоза под действием экзогенных экдистероидов либо соединений, имитирующих их биологическое действие, обычно приводит к гибели насекомых. В этой связи такие соединения относятся к регуляторам роста насекомых и привлекают внимание в качестве перспективных инсектицидов [3].

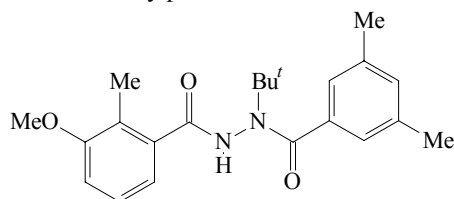
В конце 1980-х гг. было обнаружено, что подобной гормональной активностью обладают ацильные производные гидразина **1** [4, 5]. Первым представителем агонистов экдистероидов ряда 1,2-диацил-1-алкил гидразина является соединение RH 5849 [4, 5]:



который, однако, из-за относительно невысокой активности не нашел практического применения. Первым коммерческим препаратом этого ряда стал тебуфенозид RH 5992 [6, 7], затем – метоксифенозид RH 2485 [7, 8]:

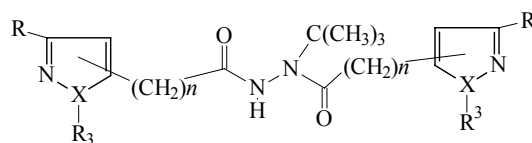
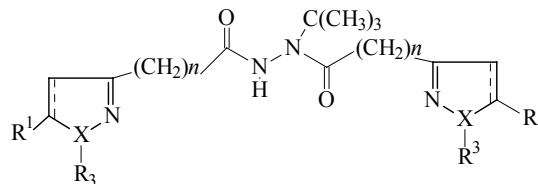


Тебуфенозид RH 5992



Метоксифенозид RH 2485

Синтез таких соединений включает взаимодействие *трет*бутилгидразин гидрохлорида с хлорангидридами соответствующих ароматических кислот [9, 10]. В этой связи было предложено, что 1,2-диацил-1-алкилгидразины, которые содержат 2-изоксазолиновые, изоксазолные или пиразольные циклы, также могут быть перспективны в качестве высокоселективных инсектицидов:



Цель настоящей работы – реализация схемы синтеза производных ряда изоксазолин-, изоксазол- и пиразолкарбонновых кислот как предшественников новых 1,2-диацил-1-алкил-гидразинов.

**Основная часть.** С целью получения гетероциклических карбоновых кислот или их сложных эфиров был осуществлен синтез ряда 2-изоксазолинов, содержащих карбоксильную группу в заместителе (схема 1). Так, в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения стирола к нитрилоксиду **1**, генерируемому под действием фенилизотиоцианата из метил 6-нитрогексаноата **3**, был получен с выходом 86,6% 3-(4-метоксикарбонилбутил)-5-фенил-изоксазолин **2a** в виде масла (схема 1) (таблица).

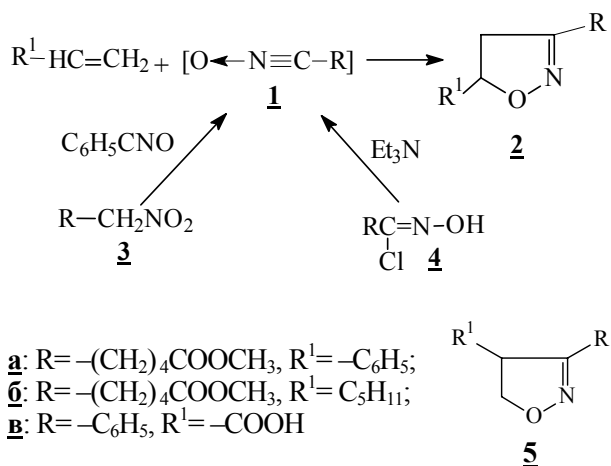


Схема 1

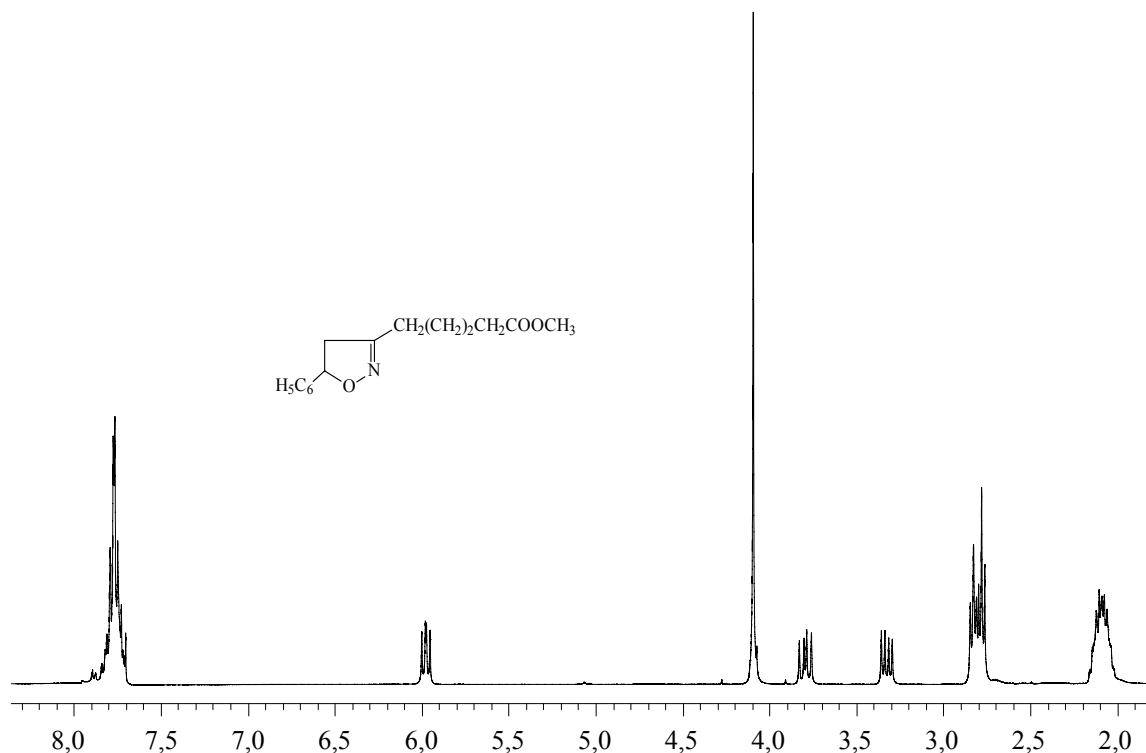
Выделение продукта **2a** достигалось с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюэнт: эфир – петролейный эфир.

Аналогично в результате взаимодействия метил 6-нитрогексаноата **3** с гептеном-1 был выделен 3-(4-метоксикарбонилбутил)-5-пентил-изоксазолин **2б** в виде масла с выходом 88,8% (схема 1) (таблица).

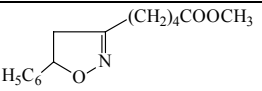
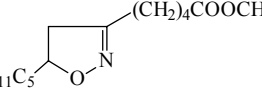
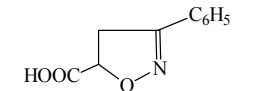
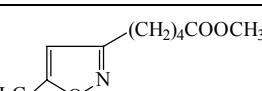
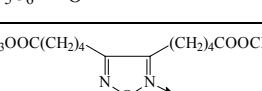
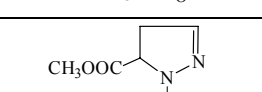
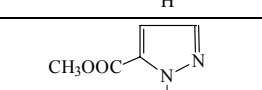
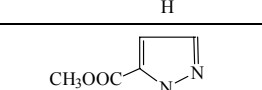
Реакция в обоих случаях протекала с высокой региоселективностью, так как в реакционной смеси не было зафиксировано региоизомера **5**. Следует отметить, что в данных синтезах в качестве предшественника нитрилоксида использовался метиловый эфир 6-нитрогексановой кислоты, который синтезировали в препаративных количествах в три стадии из циклогексанона.

Структура продуктов доказана современными спектральными методами. Так, в ИК спектре изоксазолина **2a** наиболее характерной является полоса поглощения сложноэфирной группы при  $1736\text{ см}^{-1}$ .

В ПМР спектре **2a** (рис. 1) наблюдаются сигналы протонов изоксазолинового гетероцикла, в частности, Н-5 проявляется в виде дублета дублетов в области 5,53 м. д., а каждый из двух Н-4 – в виде дублета дублетов в области 3,35 и 2,89 м. д. соответственно за счет спин-спинового взаимодействия (ССВ) с Н-5 и со вторым Н-4. В спектре также присутствуют сигналы ароматических протонов бензольного кольца (7,29–7,37 м) наряду с синглетным сигналом сложноэфирной метильной группы (3,66 м. д.) и сигналами метиленовых протонов карбоксиалкильного заместителя.

Рис. 1. ПМР спектр 3-(4-метоксикарбонилбутил)-5-фенилизоксазолина **2a**

**Выходы и физические свойства  
изоксазолин-, изоксазол- и пиразолкарбоновых кислот и их производных**

Номер соединения	Структурная формула	Молекулярная масса, <i>M</i>	Брутто формула	Выход, %	<i>T</i> <sub>пл</sub> , °С
<b>2a</b>		261,32	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	86,6	Масло
<b>2б</b>		255,35	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	88,8	Масло
<b>2в</b>		191,18	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	45,9	140–142
<b>6a</b>		259,30	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	59,6	63–66
<b>7a</b>		314,33	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	19,4	Масло
<b>9</b>		128,13	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	66–68
<b>10</b>		126,11	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	19,4	134–136
<b>11</b>		140,14	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	55,5	Масло

В <sup>13</sup>C ЯМР спектре изоксазолина **2a** наблюдаются сигналы всех атомов углерода, присутствующих в предложенной структуре. Наиболее характерными являются сигналы следующих C-атомов: сложноэфирной группы (173,18 м. д.), C-3 изоксазолинового гетероцикла (157,60 м. д., C=N) и бензольного кольца ((140,92 + 128,18 + + 127,50 + 125,27) м. д., C<sub>ар</sub>).

Другой подход в генерировании нитрилоксида **1** был реализован в синтезе 3-фенилизоксазолин-5-карбоновой кислоты **2в** (схема 1). Так, первоначально был получен оксим бензальдегида, который далее хлорировали под действием N-хлорсукцинимидом с образованием соответствующего гидроксимоилхлорида **4**. Последний под действием триэтиламина превращался в соответствующий нитрилоксид **1**, который улавливался акриловой кислотой. В результате с выходом 46% была получена 3-фенилизоксазолин-5-карбоновая кислота **2в** (схема 1) (таблица).

Следует отметить, что в данной реакции наряду с основным продуктом происходило образование региоизомерной 3-фенилизоксазолин-4-карбоновой кислоты **5в**, сигналы протонов которой в виде примеси наблюдались в ПМР спек-

тре сырого продукта, полученного после первоначальной водной обработки реакционной смеси.

Наряду с изоксазолиновым гетероциклом весьма перспективным представляется введение изоксазольного цикла в структуру агонистов экдистероидов ряда 1,2-диацил-1-алкилгидразина. В этой связи был выполнен синтез соответствующих изоксазолов, содержащих карбоксильную группу в заместителе. С этой целью осуществили взаимодействие фенилацетилена с нитрилоксидом, образующимся из метил 6-нитрогексаноата под действием фенилизоцианата (схема 2).

Так, нитросоединение **3a** под действием фенилизоцианата превращалось в нитрилоксид **1**, который вступал в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с фенилацетиленом. В результате с хорошим выходом был получен 3-(4-метоксикарбонилбутил)-5-фенилизоксазол **6a** (таблица). Следует отметить, что в ходе хроматографии наряду с основным продуктом был выделен с выходом 19,4% фуросан **7a**, также представляющий интерес как интермедиат в синтезе биоактивных ацильных производных гидразина, поскольку содержит два метоксикарбонилалкильных заместителя. В данном случае реакция протекала с высокой



региоселективностью, т. е. не наблюдалось образования изомера **8a**.

Структура продуктов доказана современными спектральными методами. Так, в ПМР спектре изоксазола **6a** (рис. 2) наиболее характерным является синглетный сигнал изоксазольного протона (6,37 м. д.) при наличии сигналов ароматических протонов бензольного кольца в области 7,74 и 7,42 м. д., а также синглетный сигнал метильной сложноэфирной группы (3,66 м. д.) и сигналов метиленовых протонов заместителя.

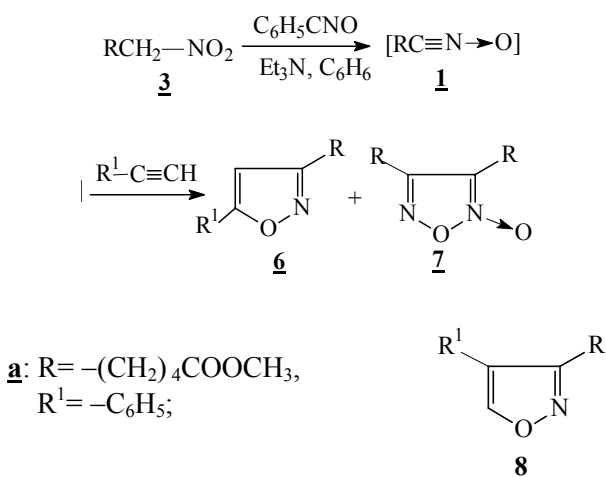


Схема 2

В <sup>13</sup>C ЯМР спектре изоксазола **6a** наблюдаются сигналы всех атомов углерода, присутствующих в предложенной структуре. Наиболее характерными являются сигналы сложноэфирной группы (173,70 м. д.), а также изоксазольного гетероцикла: 169,56 м. д. (C-5); 164,03 м. д., (C=N); 99,00 м. д. (C-4) и бензольного кольца (129,91 + 128,83 + 127,60 + 125,66) м. д. (C<sub>ар</sub>).

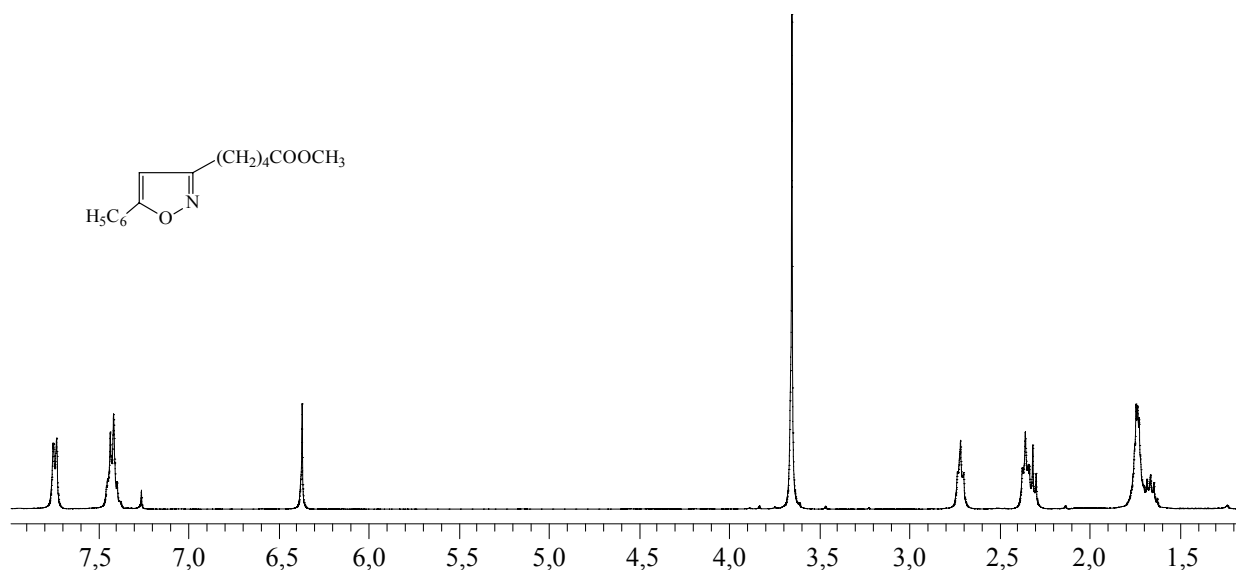
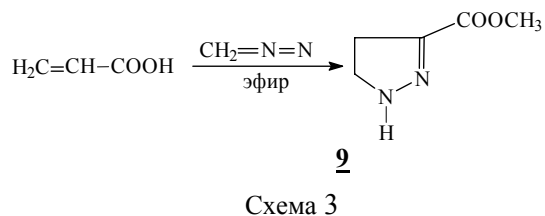


Рис. 2. ПМР спектр 3-(4-метоксикарбонилбутил)-5-фенилизоксазола

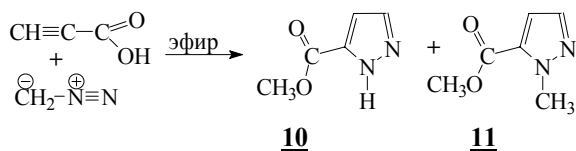
На следующем этапе работы с целью синтеза карбоновых кислот с пиразольным гетероциклом было осуществлено взаимодействие диазометана с акриловой кислотой (схема 3). Реакция циклоприсоединения протекала с высокой региоселективностью, приводя к метил 4,5-дигидро-1Н-пиразол-3-карбоксилату **9** с количественным выходом. При этом наряду с циклоприсоединением происходило метилирование карбоксильной группы с образованием соответствующего сложного эфира.

Структура соединения **9** была доказана на основании спектральных характеристик: ИК, ПМР и <sup>13</sup>C ЯМР спектров. В ИК спектре пиразолина **9** наблюдается полоса поглощения сопряженной с π-электронами C=N связи сложноэфирной группы при 1698 см<sup>-1</sup>, также имеется полоса поглощения валентных колебаний связи N-H в области 3312 см<sup>-1</sup> наряду с полосами поглощения метильной сложноэфирной группы при 1441 и 1350 см<sup>-1</sup>.



В спектре ПМР данного соединения наблюдаются сигналы протонов пиразолинового цикла. Так, сигнал двух химически эквивалентных протонов Н-5 проявляется в области 3,62 м. д. в виде триплета и имеет константу спин-спинового взаимодействия с протонами Н-4  $J = 10,8$  Гц. Сигнал протонов Н-4 наблюдается в более сильном поле в виде триплета (2,88 м. д.) с такой же КССВ. Протоны метильной сложноэфирной группы проявляются в виде синглета при 3,80 м. д.

Далее с целью синтеза пиразолкарбоновых кислот была осуществлена реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения ацетиленкарбоновой кислоты к диазометану (схема 4) (таблица). Раствор диазометана в диэтиловом эфире добавляли к раствору непредельной кислоты в течение 2 ч при перемешивании и внешнем охлаждении (0°C). В результате реакции после колоночной хроматографии были выделены два основных продукта: метил 1*H*-пиразол-5-карбоксилат **10** с выходом 19,4% ( $T_{пл} = 134\text{--}136^\circ\text{C}$ ) и метил *N*-метилпиразол-5-карбоксилат **11** (масло) с выходом 55,5%. На основании данных о составе полученных продуктов очевидно, что наряду с циклоприсоединением под действием диазометана происходило метилирование карбоксильной группы, а также частично атома азота пиразольного цикла.



Высокая региоселективность реакции, очевидно, связана с возможностью образования в изомере **10** внутримолекулярной водородной связи, что отсутствует в изомерах, содержащих метоксикарбонильную группу в 3-м или 4-м положении гетероцикла.

Структура полученного соединения была доказана на основании спектральных характеристик: ИК, ПМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров. В ИК спектре соединения **10** наблюдается полоса поглощения валентных колебаний N–H связи в области  $3128\text{ см}^{-1}$  при наличии характеристической полосы поглощения сложноэфирной группы ( $1734\text{ см}^{-1}$ ). В спектре ПМР соединения **10** наиболее характерными являются сигналы протонов пиразольного цикла: сигнал H-3 проявляется при 7,86 м. д. в виде дублета и имеет константу спин-спинового взаимодействия с протоном H-4, равную 2,3 Гц. Сигнал H-4 наблюдается в более сильном поле в виде дублета (6,85 м. д.,  $J = 2,3$ ). Протоны метильной сложноэфирной группы проявляются в виде синглета в области 3,96 м. д. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре пиразола **10** наблюдаются сигналы всех атомов углерода, присутствующих в предложенной структуре: сложноэфирной группы (162,87 м. д.), пиразольного гетероцикла: 142,31 м. д. (C-5); 131,21 м. д. (C=N); 107,50 м. д. (C-4) и 51,82 м. д. (CH<sub>3</sub>).

В спектре ПМР соединения **11** наблюдаются сигналы аналогичных протонов при наличии

дополнительного синглетного сигнала N-метильной группы в области 4,16 м. д.

**Экспериментальная часть.** Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$  с ГМДС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках с силикагелем Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ . Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [11].

**Методика реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения с использованием нитросоединений (метод А).** К раствору 0,6860 г (0,0039 моль) метил 6-нитрогексаноата, 0,4166 г (0,0040 моль) стирола в абсолютном бензоле (4 мл) добавили при перемешивании 0,9767 г (0,0082 моль, 0,88 мл) фенилизотиоцианата и затем несколько капель триэтиламина. После 18 ч перемешивания при комнатной температуре к реакционной смеси добавили несколько капель воды и осадок дифенилмочевины отфильтровали. Полученный после упаривания остаток хроматографировали на колонке с силикагелем при градиентном увеличении полярности элюэнта (эфир – петролейный эфир), в результате чего выделено 0,8815 г (выход 86,6%) **3-(4-метоксикарбонилбутил)-5-фенилизоксазолина 2a** в виде масла.

ИК спектр (тонкий слой),  $\text{см}^{-1}$ : 3031, 2949, 1736, 1590, 1493.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1,60–1,70 м (4H; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 2,33 т (2H, (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); 2,39 т (2H, (C(=N)CH<sub>2</sub>)); 2,89 дд (1H, H<sup>B</sup>-4;  $J^{\text{EM}} = 17,1$ ;  $J_2 = 8,2$  Гц); 3,35 дд (1H, H<sup>A</sup>-4;  $J^{\text{EM}} = 17,1$ ;  $J_2 = 11,0$  Гц); 3,66 с (3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5,53 дд (1H, H-5;  $J_1 = 10,8$ ;  $J_2 = 8,2$ ); 7,29–7,37 м (5H; H<sub>ар</sub>).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 173,18 (COOR); 157,60 (C=N); 140,92 (C<sup>5</sup><sub>ар</sub>); 128,18 + 127,50 + 125,27 (C<sub>ар</sub>); 80,78 (C-5); 51,00 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 44,77 (C-4); 33,02 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R); 26,88 (C(=N)CH<sub>2</sub>); 25,20 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R); 23,90 (C(=N)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**3-(4-метоксикарбонилбутил)-5-пентилизоксазолин 2b** получен по аналогичной методике в виде масла с выходом 88,8%.

ИК спектр (тонкий слой),  $\text{см}^{-1}$ : 2954, 2932, 2860, 1738, 1622, 1551, 1435.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0,83 т (3H, CH<sub>3</sub>); 1,25 м (4H; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,28–1,56 м (4H; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 1,56–1,66 м (4H; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,30 т (4H, (C(=N)CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); 2,48 дд (1H, H<sup>B</sup>-4;  $J^{\text{EM}} = 16,9$ ;  $J_2 = 8,0$  Гц); 2,91 дд (1H, H<sup>A</sup>-4;  $J^{\text{EM}} = 16,6$ ;  $J_2 = 10,0$  Гц); 3,62 с (3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4,46 м (1H, H-5;  $J_1 = 10,0$ ;  $J_2 = 8,2$ ); 7,29–7,37 м (5H; H<sub>ар</sub>).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 173,57 ( $\text{COOR}$ ); 158,18 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 80,01 (C-5); 51,32 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 40,50 (C-4); 35,02 ( $\text{CH}_2\text{C}^5\text{-O}$ ); 33,36 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ); 31,45 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 27,37 ( $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2$ ); 25,56 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ); 25,07 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ); 24,21 ( $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 22,35 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 13,78 ( $\text{CH}_3$ ).

**Метил 5-(5-фенилизоксазол-3-ил)пента-ноат** получен по методу А в виде кристаллов с выходом 59,6%.  $T_{\text{пл}} = 63\text{--}66^\circ\text{C}$ .

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7,74 д (2H,  $\text{H}_{\text{ар}}$ ); 7,42 м (3H,  $\text{H}_{\text{ар}}$ ); 6,37 с (1H,  $\text{H}_{\text{изокс-4}}$ ); 3,66 с (3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 2,72 т (2H,  $J = 6,4$ ,  $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2$ ); 2,36 т (2H,  $J = 6,7$ ;  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 1,70–1,77 м (4H;  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 173,70 ( $\text{COOR}$ ); 169,56 (C-5); 164,03 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 129,91 ( $\text{C}_{\text{ар-1}}$ ); 128,83 ( $\text{C}_{\text{ар-3}} + \text{C}_{\text{ар-5}}$ ); 127,52 ( $\text{C}_{\text{ар-4}}$ ); 125,66 ( $\text{C}_{\text{ар-2}} + \text{C}_{\text{ар-6}}$ ); 99,00 ( $\text{C}_{\text{изокс-4}}$ ); 51,43 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 33,50 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ); 27,60 ( $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2$ ); 25,73 ( $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 24,33 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ).

**Фуросан 7** получен в виде масла.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3,66 с (3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 2,59 т (2H,  $J = 6,9$ ,  $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2$ ); 2,39 т (2H,  $J = 6,9$ ;  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 1,73–1,82 м (4H;  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 173,64 ( $\text{COOR}$ ); 151,66 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 145,51 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 51,53 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 33,53 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ); 34,26 ( $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2$ ); 26,04 ( $\text{C}(\text{=N})\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 24,04 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ).

**Методика реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с использованием гидроксимоилхлоридов (метод Б).** К раствору 2,9734 г (0,024 моль) оксима бензальдегида в 25 мл дихлорметана добавили небольшими порциями при перемешивании и комнатной температуре 3,2797 г (0,025 моль) N-хлорсукцинимиды. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ. После исчезновения исходного реакционную смесь вылили в 10 мл воды, водный слой экстрагировали дихлорметаном. Органические экстракты сушили сульфатом натрия. Растворитель упарили на ротормном испарителе. Полученный гидроксимоилхлорид **4** далее использовали в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения по следующей методике.

К раствору 1,8015 г (0,025 моль) свежеперегнанной акриловой кислоты в 10 мл дихлорметана при комнатной температуре и перемешивании по каплям из двух капельных воронок одновременно добавляли раствор гидроксимоилхлорида, полученного как описано выше, в 20 мл дихлорметана, и раствор 2,4286 г (0,024 моль) триэтиламина в 10 мл дихлорметана. Перемешивание продолжали при комнатной температуре, контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. Затем осадок триэтиламмоний хлорида отфильтровали, фильтрат промыли водой, органический слой сушили сульфатом

натрия. После отделения осушителя растворитель упарили на ротормном испарителе, полученный остаток подвергли колоночной хроматографии на силикагеле при градиентном увеличении полярности элюента (эфир – гексан, этанол – эфир).

**3-фенилизоксазолин-5-карбоновая кислота 2a** получена с выходом 45,9%.  $T_{\text{пл}} = 140\text{--}142^\circ\text{C}$ .

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3,56–3,64 м (2H;  $J_1 = 10,4$ ;  $\text{CH}_2\text{-4}$ ); 5,13 дд (1H;  $J_1 = 10,4$ ;  $J_2 = 8,6$ ; H-5); 7,34 м (3H,  $\text{H}_{\text{ар}}$ ); 7,60 м (2H,  $\text{H}_{\text{ар}}$ ).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 173,3 ( $\text{COOR}$ ); 156,5 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 130,8 ( $\text{C}_{\text{ар-1}}$ ); 128,9 + 128,1 + 127,0 ( $\text{C}_{\text{ар}}$ ); 80,8 (C-5); 39,3 (C-4).

Примесь региоизомера – **3-фенил-изоксазолин-4-карбоновой кислоты** – наблюдалась в спектре ПМР, записанном для сырого продукта после водной обработки реакционной смеси.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5,81 дд (1H,  $J_1 = 10,4$ ;  $J_2 = 1,5$ ; H-4); 6,09 дд (1H,  $J^{\text{ем}} = 17,3$ ;  $J_2 = 10,4$ ;  $\text{H}^{\text{б-5}}$ ); 6,38 дд (1H,  $J^{\text{ем}} = 17,3$ ;  $J_2 = 1,5$ ;  $\text{H}^{\text{а-5}}$ ); 7,34 м (3H,  $\text{H}_{\text{ар}}$ ); 7,60 м (2H,  $\text{H}_{\text{ар}}$ ).

**Метил 4,5-дигидро-1H-пиразол-3-карбоксилат.** К раствору 0,5255 г (0,0073 моль, 0,5 мл) акриловой кислоты в 50 мл абсолютного диэтилового эфира постепенно при  $0^\circ\text{C}$  и перемешивании добавили 90 мл разбавленного эфирного раствора диазометана, содержащего 0,0150 моль реагента (до исчезающего желтого цвета реакционной смеси). Реакционную смесь перемешивали при пониженной температуре в течение еще 1 ч, после чего оставили на ночь при комнатной температуре. Затем растворитель упарили, продукт выделился в виде кристаллов. Получили 0,926 г (0,0073 моль) 3-метоксикарбонилпиразолина с выходом 100%.  $T_{\text{пл}} = 66\text{--}68^\circ\text{C}$ .

ИК спектр (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3312, 2988, 2950, 2883, 1697, 1544, 1441, 1350, 1314, 1262, 1214, 1107.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5,80 уш. с (1H, NH); 3,80 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,62 т (2H, H-5,  $J = 10,8$  Гц); 2,88 т (2H, H-4,  $J = 10,8$ ).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 172, 04 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ); 145,63 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 52,01 (C-5); 51,91 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 30,45 (C-4).

**Взаимодействие диазометана с ацетиленкарбоновой кислотой.** К раствору 1,0110 г (0,0144 моль) ацетиленкарбоновой кислоты в 50 мл абсолютного диэтилового эфира постепенно добавили при  $0^\circ\text{C}$  и перемешивании 150 мл разбавленного эфирного раствора диазометана (до исчезающего желтого цвета реакционной смеси). Реакцию перемешивали 1 ч, затем еще 12 ч при комнатной температуре. После отгонки растворителя и колоночной хроматографии выделили 0,352 г метил 1H-пиразол-5-карбоксилат **11** ( $T_{\text{пл}} = 134\text{--}136^\circ\text{C}$ ) с выходом 19,4% и 1,119 г метил N-метилпиразол-5-карбоксилат **12** (масло) с выходом 55,5%.

**Метил 1H-пиразол-5-карбоксилат** (19,4%).  
Кристаллы.  $T_{пл} = 134-136^{\circ}\text{C}$ .

ИК спектр (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3128, 3042, 2904, 2833, 1734, 1540, 1466, 1370, 1308, 1198, 1168, 1059, 1000.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7,88 д (1H, H-3,  $J=2,3$  Гц); 6,85 д (1H, H-4,  $J=2,3$  Гц); 3,95 с (3H,  $-\text{OCH}_3$ )

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 162, 87 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ); 142,31 (C=N); 131,21 (C-3); 107,50 (C-4); 51,82 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ );

**Метил N-метилпиразол-5-карбоксилат** (55,5%). Масло.

ИК спектр (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 2954, 2915, 2841, 1726, 1515, 1460, 1320, 1255, 1193, 1123, 1019.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7,43 д (1H, H-5,  $J=2,05$  Гц); 6,81 д (1H, H-4,  $J=1,79$  Гц); 4,18 с (3H,  $-\text{NCH}_3$ ); 3,88 с (3H,  $-\text{OCH}_3$ )

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 160, 27 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ); 142,30 (C=N); 137,73 (C-5); 111,20 (C-4); 51,83 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 39,45 (N- $\text{CH}_3$ ).

**Заключение.** Реализована схема получения производных изоксазолин-, изоксазол- и пиразолкарбоновых кислот посредством реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Синтез данных гетероциклических кислот и их сложных эфиров протекал с высокой региоселективностью.

При взаимодействии диазометана с ацетиленкарбоновой кислотой наряду с циклоприсоединением происходило метилирование карбоксильной группы, а также частично атома азота пиразольного цикла. Синтезированные соединения являются предшественниками в схеме синтеза новых 1,2-диацилгидразинов, перспективных в качестве инсектицидов.

### Литература

1. Ахрем, А. А. Экдистероиды: химия и биологическая активность / А. А. Ахрем, Н. В. Ковганко. – Минск: Наука и техника, 1989. – 327 с.

2. Ковганко, Н. В. Агонисты экдистероидов группы 1,2-диацил-1-алкилгидразинов / Н. В. Ковганко, С. К. Ананич // Биоорганическая химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 563–581.

3. Грапов, А. Ф. Новые инсектициды и акарициды / А. Ф. Грапов // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 8. – С. 773–784.

4. Wing, K. D. RH 5849, a nonsteroidal ecdysone agonist: effects on a *Drosophila* cell line / K. D. Wing // Science. – 1988. – Vol. 241, No. 4864. – P. 467–469.

5. Wing, K. D. RH 5849, a Nonsteroidal Ecdysone Agonist: Effects on Larval Lepidoptera / K. D. Wing, R. A. Slawewski, G. R. Carlson // Science. – 1988. – Vol. 241, No. 4864. – P. 470–472.

6. Мельников, Н. Н. Пестициды и регуляторы роста растений. Справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, С. Р. Белан. – М.: Химия, 1995. – 576 с.

7. Новые пестициды. Справочник / С. Р. Белан [и др.] – М.: Грааль, 2001. – 196 с.

8. Dhadialla, T. S. New Insecticides with Ecdysteroidal and Juvenile Hormone Activity / T. S. Dhadialla, G. R. Carlson, D. P. Le // Ann. Rev. Entomol. – 1998. – Vol. 143. – P. 545–569.

9. Способ получения третбутилгидразина: пат. 8011 Респ. Беларусь / Н. В. Ковганко, Т. М. Цветкова // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.

10. Ковганко, Н. В. Синтез агонистов экдистероидов ряда 1,2-диацилгидразинов / Н. В. Ковганко, Т. М. Цветкова, С. К. Ананич // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 2. – С. 62–63.

11. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. – 5-th ed. – Oxford: Butterworth – Heinemann, 2003. – 609 с.

Поступила 28.02.2013

УДК 547.786.3+547.514.4

**И. П. Антонец**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**С. В. Нестерова**, ассистент (БГТУ)

### СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ФТОРФЕНИЛЬНЫХ 4-ОКСОЦИКЛОПЕНТА[*d*]ИЗОКСАЗОЛИНОВ И ИХ ДИОКСОЛАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Осуществлен синтез ряда новых фторфенильных 4-оксоциклопента[*d*]изоксазолинов и их диоксолановых производных. Синтезированные соединения являются предшественниками циклических β-трикетонов, которые представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества, а также как промежуточные соединения в полном синтезе фторсодержащих простагланноидов.

A number of new fluorophenyl 4-oxocyclopentane[*d*]isoxazolines and their dioxolane derivatives has been synthesized. The obtained substances are of the interest as the perspective biologically active compounds as well as the intermediates in total synthesis of fluorinated prostaglandin analogues.

**Введение.** Разнообразные циклические β-ди- и β-трикетоны представляют интерес как полифункциональные, а многие из них как биологически активные соединения [1–3]. Особое значение приобретают фторсодержащие аналоги природных соединений [4–6], поскольку замена атомов водорода на фтор вследствие близости их размеров не приводит к существенному изменению пространственного строения молекул [7]. В случае биологически активных веществ это обуславливает их комплементарность с рецепторами и тем самым обеспечивает сохранение или усиление биологических свойств фторированных аналогов [1, 7], при этом, как правило, повышается их химическая и метаболитическая стабильность. В этой связи актуальным является разработка схемы синтеза новых аналогов циклических β-трикетонов с фторсодержащей боковой ацильной цепью.

Цель настоящей работы – реализация схемы синтеза предшественников аналогов циклических β-трикетонов с фторсодержащей боковой ацильной цепью в качестве синтонов для получения новых фторированных простагланноидов [8, 9].

**Основная часть.** В рамках нитрилоксидного метода на первом этапе работы были получены соответствующие новые фторсодержащие 3-арил-4-оксоциклопента[*d*]изоксазолины посредством реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения ненасыщенных диполярофилов к соответствующим нитрилоксидам. В качестве диполярофила использовали 2-циклопентенон, который синтезировали в препаративных количествах из дициклопентадиена.

В качестве предшественников нитрилоксидов были использованы гидроксимоилхлориды **3 а, б** (схема 1). В этой связи первоначально был осуществлен синтез оксимов **2 а, б** из 2-фтор- или 4-фторбензальдегида **1 а, б** посредством взаимодействия фторсодержащих ароматических альдегидов с гидросиламингидрохлоридом (схема 1).

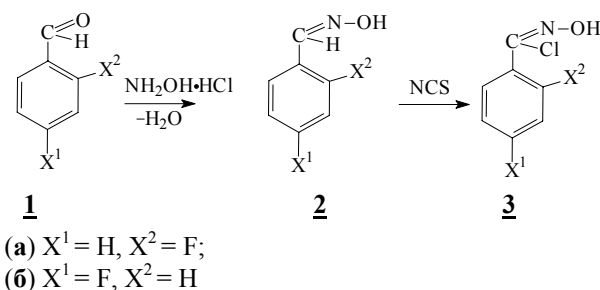


Схема 1

Гидроксимоилхлориды **3 а, б** в условиях реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения под действием триэтиламина превращались в нитрилоксиды **4 а, б**, которые *in situ* улавливались 2-циклопентеноном (схема 2).

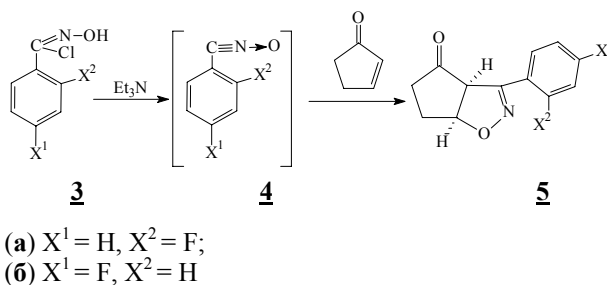
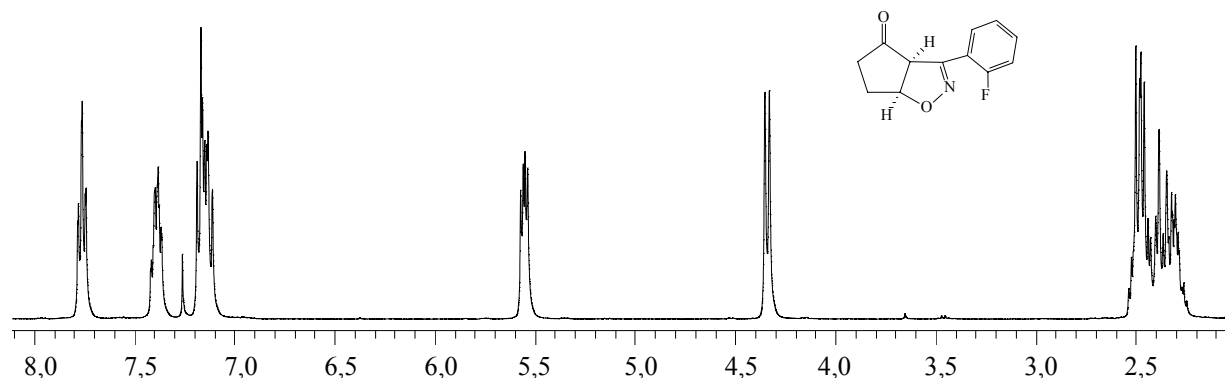


Схема 2

Реакцию циклоприсоединения проводили при комнатной температуре, продукты выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: эфир – петролейный эфир). В результате были получены 4-оксо-3-(*o*-фторфенил) или 4-оксо-3-(*n*-фторфенил)-циклопента[*d*]изоксазолины **5 а, б** с выходом 58,1 или 40,0% соответственно (таблица).

Структура полученных продуктов доказана с использованием современных физико-химических методов анализа органических соединений. В ПМР спектре полученного изоксазолина **5 а** (рис. 1) наиболее характерными для доказательства структуры являются сигналы Н-8 и Н-12 (для удобства сравнения спектральных данных используется ПГ нумерация атомов).

Рис. 1. ПМР спектр 4-оксо-3-(2-фторфенил)циклопента[*d*]изоксазолина

Так, сигнал протона Н-8 проявляется при 4,34 м. д. в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия  $J = 8,7$  Гц. Сигнал в области 5,56 м. д. в виде дублета дублетов ( $J_1 = 8,7$ ;  $J_2 = 5,2$  Гц) отвечает протону Н-12. Положение сигналов, их мультиплетность соответствуют предложенной структуре. При этом смещение в более слабое поле сигнала Н-12 по сравнению с Н-8 обусловлено более сильным дезэкранирующим влиянием изоксазолинового атома кислорода, чем циклопентановой карбонильной группы.

Значение константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) Н-8 и Н-12 ( $J_1 = 8,7$  Гц) соответствует *цис*-расположению соответствующих протонов, что подтверждает стереоспецифичность реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, протекающей по согласованному механизму.

В спектре ПМР соединения **5б** наблюдаются аналогичные сигналы, отвечающие всем фрагментам, присутствующим в формуле **5б**.

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах синтезированных конденсированных изоксазолинов **5** выполнено отнесение всех сигналов соответствующим С-атомам предложенной структуры.

Показано, что реакция протекала с высокой регио- и стереоселективностью, т. е. не наблюдалось образование региоизомерных, а также стереоизомерных продуктов. Об этом свидетельствует отсутствие характерных для данных изомеров сигналов в спектре ПМР, записанном для сырого продукта после первоначальной обработки реакционной смеси до хроматографического разделения. По-видимому, в данном случае первостепенным фактором, определяющим высокую региоселективность реакции диполярного циклоприсоединения, является электронный, а именно когда обладающий повышенной электронной плотностью атом кислорода нитрилоксидного диполя образует связь с наиболее электронодефицитным  $\beta$ -углеродным атомом  $\text{C}=\text{C}$  связи диполярофила, в качестве которого выступает  $\alpha, \beta$ -ненасыщенный кетон.

#### Выходы и физические свойства фторсодержащих конденсированных циклопента[*d*]изоксазолинов и их диоксолановых производных

Номер соединения	Структурная формула	Молекулярная масса, <i>M</i>	Брутто формула	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °С
<b>5a</b>		219,21	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FNO}_2$	58,1	84–87
<b>5б</b>		219,21	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FNO}_2$	40,0	134–137
<b>6a</b>		263,26	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FNO}_3$	30,0	114–117
<b>6б</b>		263,26	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FNO}_3$	50,5	115–118

Цис-стереохимия продуктов циклоприсоединения хорошо соответствует данным, полученным при рассмотрении стереохимических моделей изоксазолинов, созданных с помощью программы *CS ChemDraw 3D*, например для соединений **5a** и **6a** (см. рис. 2 и 3).

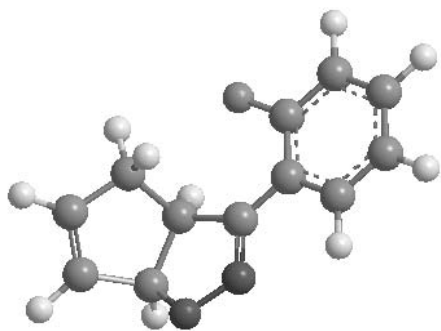


Рис. 2. Шаростержневая модель 3-(2-фторфенил)циклопент-5-ен[*d*]изоксазолина

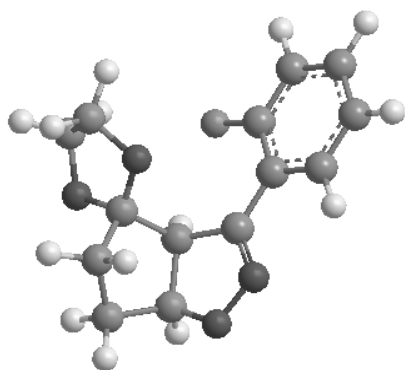
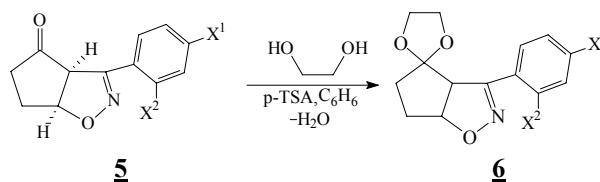


Рис. 3. Шаростержневая модель 3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[*d*]изоксазолина

В разработанной схеме синтеза новых аналогов биоактивных циклических β-трикетонс с фторсодержащей боковой ацильной цепью превращение изоксазолиновых предшественников в целевые синтоны достигается посредством восстановительного расщепления гетероцикла [10–12]. Однако реализация латентной бифункциональности изоксазолинового цикла в конденсированных изоксазолинах, содержащих кето-группу, не дало целевые ацилциклопентановые производные, а приводило к образованию сложной смеси неидентифицированных продуктов. В этой связи в данной работе до стадии восстановительного расщепления изоксазолинового цикла в 4-оксоциклопента[*d*]изоксазолинах было предпринято введение кетальной защиты карбонильной группы.

Взаимодействие кетона с этиленгликолем в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты

проводили в колбе, снабженной ловушкой Дина – Старка с обратным холодильником для удаления выделяющейся в ходе реакции воды для смещения равновесия (схема 3). Синтез проводили до тех пор, пока в ловушке не переставала собираться вода. После водной обработки и колоночной хроматографии были выделены с выходами от хороших до умеренных соответствующие этиленкетали **6** наряду с непрореагировавшим исходным кетоном **5** (таблица). Так, в случае реакции 3-(*n*-фторфенил)-4-оксоциклопента[*d*]изоксазолина продукт получили в виде кристаллов с выходом 50,5%, а из 3-(*o*-фторфенил)-4-оксоциклопента[*d*]изоксазолина соответствующий этиленкеталь выделили с выходом 30,0% (таблица).



- (a)  $X^1 = \text{H}, X^2 = \text{F}$ ;  
(б)  $X^1 = \text{F}, X^2 = \text{H}$

Схема 3

Структура полученных продуктов доказана с помощью ПМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии.

В ПМР спектре продукта **6a** (рис. 4) появляются сигналы протонов этиленкетальной группы, которые для данных соединений с замещенными ароматическими радикалами являются химически неэквивалентными.

Изоксазолиновые протоны Н-8 и Н-12 кетала **6a** (рис. 4) проявляются в виде дублета дублетов при 4,10 и 5,26 м. д. соответственно, тогда как в исходном кетоне они наблюдались в области 4,34 и 5,56 м. д., т. е. оба сигнала сдвигаются в более сильное поле по сравнению с положением этих протонов в ПМР спектре исходного кетона.

Интересно, что в ПМР спектре 3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента-[*d*]изоксазолина (рис. 4) все протоны циклопентанового кольца проявляются в виде отдельных сигналов. С помощью экспериментов по двойному резонансу было проведено доказательство полного отнесения этих сигналов. Так, подавление сигнала Н-12 в области 5,26 м. д. вызвало упрощение сигналов Н-8, который из дублета дублетов стал дублетом с КССВ 2,7 Гц, а также Н-11 в области 2,00–2,09 м. д. В свою очередь при подавлении сигнала Н-11 (2,00–2,09 м. д.) сигнал Н-12 превратился в дублет с  $J = 9,1$  Гц, что соответствует его КССВ с Н-8 и характерно для относительно *цис*-расположения этих протонов. При этом

изменяется мультиплетность остальных протонов в положениях С-10 и С-11. Так, сигнал в области 1,76 м. д. из дублета дублетов стал дублетом с  $J = 11,7$  Гц, т. е. исчезает КССВ, равная 6,7 Гц, что не может соответствовать геминальной константе С-11 протонов. Следовательно, этот сигнал отвечает одному из протонов при С-10.

Таким образом, удалось убедительно выполнить полное отнесение всех сигналов в ПМР спектре всем протонам, имеющимся в предложенной структурной формуле кетала **ба**.

В ПМР спектре 3-(4-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[*d*]изоксазолина наблюдаются аналогичные сигналы, при этом сигнал Н-8 (3,99 м. д.) смещается в более сильное поле на 0,11 м. д. по сравнению с *o*-изомером (4,10 м. д.), что, очевидно, связано с более сильным дезэкранирующим влиянием на Н-8 фтора как электроноакцепторного заместителя в *o*-положении, чем в *n*-положении бензольного кольца молекулы.

**Экспериментальная часть.** Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$  с ГМДС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах с силикагелем Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ . Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [13].

**Синтез оксимов 2-фтор- и 4-фторбензальдегидов.** К раствору 15,0 г (0,120 моль) 4-фторбензальдегида в 30 мл этанола при охлаждении и перемешивании прибавили раствор 10,1 г (0,15 моль) гидроксиламина гидрохлорида в 30 мл воды. В реакционную смесь добавили 60 г льда и 6,0 г (0,15 моль) гидроксида натрия, после чего температуру реакционной смеси повысили до комнатной, при которой пере-

мешивали еще в течение 4 ч. Затем спирт отогнали на роторном испарителе, остаток экстрагировали эфиром (3×30 мл). Объединенные органические слои сушили безводным сульфатом натрия. После отделения осушителя основную часть эфира упарили на роторном испарителе. При этом выпали кристаллы, которые отфильтровали и промыли водой.

Получили 15,22 г (91%) оксима 4-фторбензальдегида,  $T_{\text{пл}} = 87\text{--}90^\circ\text{C}$ .

Аналогично из 15,0 г 2-фторбензальдегида получили 14,84 г (89%) оксима 2-фторбензальдегида,  $T_{\text{пл}} = 69\text{--}71^\circ\text{C}$ .

**Синтез 2-фтор- и 4-фтор-N-гидроксибензимидазолхлоридов.** К раствору 10 г (0,073 моль) соответствующего альдоксима в 155 мл свежеперегнанного хлороформа небольшими порциями при перемешивании и комнатной температуре прибавили 9,75 г (0,073 моль) N-хлорсукцинимиды. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение суток, а затем 2 ч при  $50^\circ\text{C}$ . Контроль за ходом реакции вели с помощью аналитической тонкослойной хроматографии.

Затем к реакционной смеси прибавили 20 мл воды, органический слой отделили, сушили сульфатом натрия, удалили растворитель на роторном испарителе при пониженном давлении. В результате получили 13,24 г или 16,15 г 2-фторфенил- или 4-фторфенил-производного соответственно. Остаток по данным ТСХ представлял собой продукт, достаточно чистый для дальнейшего использования.

При обсуждении спектральных данных использовали следующую нумерацию атомов:

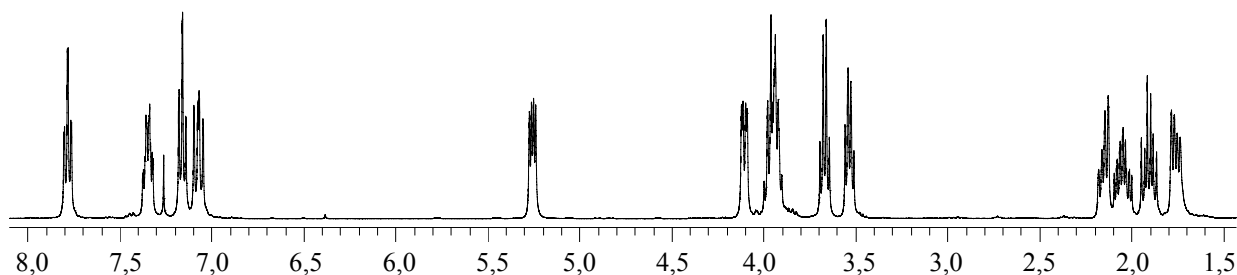
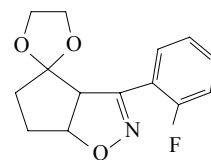
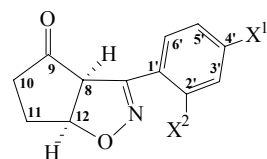


Рис. 4. ПМР спектр 3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[*d*]изоксазолина



**Синтез 3-арил-4-оксоциклопента[*d*]-изоксазолинов.** К раствору 5,1 г (0,062 моль) циклопент-2-енона в 30 мл диэтилового эфира при перемешивании одновременно из двух капельных воронок прибавляли растворы 8,6 мл (0,062 моль) триэтиламина в 30 мл эфира и 10,69 г (0,062 моль) соответствующего гидроксимоилхлорида в 30 мл эфира. Реакцию проводили при перемешивании и комнатной температуре до исчезновения исходного (анализ по ТСХ). Выпавший осадок затем отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром. Эфирный фильтрат упарили при пониженном давлении. Из полученного остатка выделяли продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле при постепенном увеличении полярности элюента (эфир : гексан).

**4-оксо-3-(2-фторфенил)циклопента-*[d]*-изоксазолин** получен с выходом 58,1%. Кристаллы.  $T_{пл} = 84-87^\circ\text{C}$ .

**Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР**, ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,77 дт (1H;  $\text{H}_{ар-6}$ ;  $J_1 = 7,4$ ;  $J_2 = 1,5$ ); 7,37–7,42 м (1H;  $\text{H}_{ар-4}$ ;  $J_1 = 7,9$ ;  $J_2 = 5,1$ ); 7,10–7,20 м (2H;  $\text{H}_{ар-3}$  +  $\text{H}_{ар-5}$ ;  $J = 7,7$ ); 5,56 дд (1H, H-12,  $J_1 = 8,7$ ;  $J_2 = 5,2$ ); 4,34 д (1H, H-8;  $J = 8,7$ ); 2,40–2,54 м (2H,  $\text{H}^A-10$  +  $\text{H}^A-11$ ;  $J_1 = 9,1$ ;  $J_2 = 5,3$ ); 2,30–2,41 м (2H,  $\text{H}^B-10$  +  $\text{H}^B-11$ ,  $J_1 = 6,8$ ;  $J_2 = 5,9$ ;  $J_3 = 2,3$ ).

**Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 209,91 (C=O); 160,33 ( $J = 255$ ; C-F); 150,17 ( $J = 4$ ; C=N); 131,91 ( $J = 9$ ; C-4'); 130,02 ( $J = 3$ ; C-6'); 124,20 ( $J = 4$ ; C-5'); 116,42 ( $J = 22$ ; C-3'); 115,92 ( $J = 12$ ; C-1'); 85,61 (C-12); 60,83 ( $J = 4$ ; C-8); 35,29 (C-10); 27,60 (C-11).

**4-оксо-3-(4-фторфенил)-циклопента[*d*]-изоксазолин** получен с выходом 40,0%. Кристаллы.  $T_{пл} = 134-137^\circ\text{C}$ .

**Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР**, ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,83 м (2H;  $\text{H}_{ар-2}$  +  $\text{H}_{ар-6}$ ;  $J = 8,8$ ); 7,05 т (2H;  $\text{H}_{ар-3}$  +  $\text{H}_{ар-5}$ ;  $J = 8,8$ ); 5,52 дд (1H, H-12,  $J_1 = 8,6$ ;  $J_2 = 5,1$ ); 4,08 д (1H, H-8;  $J = 8,6$ ); 2,44–2,56 м (2H,  $\text{H}^A-10$  +  $\text{H}^A-11$ ;  $J_1 = 9,0$ ;  $J_2 = 3,3$ ); 2,30–2,40 м (1H,  $\text{H}^B-11$ ,  $J = 8,4$ ); 2,21–2,28 м (1H,  $\text{H}^B-10$ ,  $J_1 = 5,4$ ;  $J_2 = 4,1$ ).

**Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 210,18 (C=O); 163,66 ( $J = 252$ ; C-F); 152,17 (C=N); 129,59 ( $J = 8$ ; C-2' + C-6'); 124,23 ( $J = 4$ ; C-1'); 115,59 ( $J = 22$ ; C-3' + C-5'); 85,97 (C-12); 60,04 (C-8); 35,30 (C-10); 27,57 (C-11).

**Этиленкетальная защита 3-арилзамещенных 4-оксоциклопента[*d*]-изоксазолинов.** Смесь, состоящую из 2,06 г (9,4 ммоль) 3-арилзамещенного 4-оксоциклопента[*d*]изоксазолина, 97 мл свежеперегнанного этиленгликоля, 171 мл бензола и каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты, кипятили с насадкой Дина – Старка до тех пор, пока в ловушке не перестала собираться вода, после чего воду

отделили, в ловушку Дина – Старка внесли активированные молекулярные сита и реакционную смесь кипятили еще 3 суток. Затем к реакционной смеси добавили насыщенный раствор хлорида натрия. Органический слой отделили, а водный экстрагировали бензолом (5×50 мл). Объединенные органические слои сушили сульфатом натрия, растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученный в виде масла сырой продукт подвергли колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – гексан).

**3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[*d*]изоксазолин** получен с выходом 30,0%. Кристаллы.  $T_{пл} = 114-117^\circ\text{C}$ .

**Спектр ПМР** ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$ , Гц): 7,78 дт (1H;  $\text{H}_{ар-6}$ ;  $J_1 = 7,7$ ;  $J_2 = 1,8$ ); 7,35 м (1H;  $\text{H}_{ар-4}$ ;  $J_1 = 7,3$ ;  $J_2 = 1,8$ ); 7,16 дт (1H;  $\text{H}_{ар-5}$ ;  $J_1 = 7,6$ ;  $J_2 = 1,0$ ); 7,07 м (1H;  $\text{H}_{ар-3}$ ;  $J_1 = 8,3$ ;  $J_2 = 1,0$ ); 5,26 дд (1H, H-12,  $J_1 = 9,1$ ;  $J_2 = 4,7$ ); 4,10 дд (1H, H-8,  $J_1 = 9,1$ ;  $J_2 = 3,2$ ); 3,90–4,00 м (2H,  $\text{H}_{этиленкет}$ ); 3,67 кв (1H,  $\text{H}_{этиленкет}$ ;  $J = 6,8$ ); 3,54 кв (1H,  $\text{H}_{этиленкет}$ ;  $J_1 = 6,8$ ); 2,15 дд (1H;  $\text{H}^A-11$ ;  $J_1 = 13,8$ ;  $J_2 = 7,3$ ); 2,00–2,09 м (1H;  $\text{H}^B-11$ ;  $J_1 = 13,8$ ;  $J_2 = 6,5$ ;  $J_3 = 4,8$ ); 1,90 тд (1H,  $\text{H}^A-10$ ;  $J_1 = 12,8$ ;  $J_2 = 7,4$ ); 1,76 дд (1H,  $\text{H}^B-10$ ;  $J_1 = 12,8$ ;  $J_2 = 6,7$ ).

**Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 159,93 ( $J = 250$ ; C-F); 152,85 ( $J = 2$ ; C=N); 130,86 ( $J = 9$ ; C-4'); 129,43 ( $J = 4$ ; C-6'); 124,30 ( $J = 3$ ; C-5'); 118,80 ( $J = 12$ ; C-1'); 118,48 (C-9); 115,66 ( $J = 22$ ; C-3'); 86,70 (C-12); 64,29 + 65,24 ( $\text{C}_{этиленкет}$ ); 60,08 ( $J = 6$ ; C-8); 33,02 (C-10); 30,56 (C-11).

**3-(4-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопентаноизоксазолин** получен с выходом 50,5%. Кристаллы.  $T_{пл} = 115-118^\circ\text{C}$ .

**Спектр ПМР** ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$ , Гц): 7,65 м (2H;  $\text{H}_{ар-2}$  +  $\text{H}_{ар-6}$ ;  $J_1 = 9,0$ ;  $J_2 = 5,4$ ;  $J_3 = 2,1$ ); 7,05 тд (2H;  $\text{H}_{ар-3}$  +  $\text{H}_{ар-5}$ ;  $J_1 = 9,0$ ;  $J_2 = 2,1$ ); 5,24 м (1H, H-12,  $J_1 = 9,0$ ;  $J_2 = 6,8$ ;  $J_3 = 4,7$ ;  $J_4 = 1,9$ ); 3,99 м (1H,  $\text{H}_{этиленкет}$ ,  $J = 6,5$ ); 3,87–3,94 м (2H, H-8 +  $\text{H}_{этиленкет}$ ;  $J_1 = 9,2$ ;  $J_2 = 6,7$ ;  $J_3 = 1,5$ ); 3,74 м (1H,  $\text{H}_{этиленкет}$ ;  $J_1 = 13,4$ ;  $J_2 = 7,5$ ;  $J_3 = 6,5$ ); 3,58 м (1H,  $\text{H}_{этиленкет}$ ;  $J_1 = 14,2$ ;  $J_2 = 7,5$ ;  $J_3 = 6,5$ ); 2,04–2,18 м (2H;  $\text{H}^A-11$  +  $\text{H}^B-11$ ;  $J_1 = 13,9$ ;  $J_2 = 6,7$ ;  $J_3 = 4,9$ ); 1,86–1,94 м (1H,  $\text{H}^A-10$ ;  $J_1 = 12,8$ ;  $J_2 = 10,5$ ;  $J_3 = 7,6$ ); 1,76–1,82 м (1H,  $\text{H}^B-10$ ;  $J_1 = 12,8$ ;  $J_2 = 10,5$ ;  $J_3 = 6,1$ ).

**Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 163,24 ( $J = 250$ ; C-F); 155,15 (C=N); 128,91 ( $J = 9$ ; C-2' + C-6'); 126,62 ( $J = 4$ ; C-1'); 118,29 (C-9); 115,31 ( $J = 22$ ; C-3' + C-5'); 86,92 (C-12); 60,37 + 64,91 ( $\text{C}_{этиленкет}$ ); 59,31 (C-8); 33,66 (C-10); 30,23 (C-11).

**Заключение.** Показано, что синтез изоксазолинов протекал с высокой регио- и стереоселективностью.

Превращение полученных изоксазолинов в аналоги фторсодержащих циклических

$\beta$ -трикетоннов возможно посредством восстановительного расщепления изоксазолинового гетероцикла.

Синтезированные соединения являются предшественниками аналогов фторсодержащих триацилметанов и удобными интермедиатами в синтезе фторированных прогестероидов и других сложных природных соединений и их биоактивных аналогов.

### Литература

1. Исакова, В. Г. Химия фторзамещенных  $\beta$ -дикетоннов и их производных / В. Г. Исакова, Т. С. Хлебникова, Ф. А. Лахвич // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 10. – С. 929–960.
2. Synthesis and properties of fluorinated 2-benzoylcyclohexane-1,3-diones / Т. S. Khlebnikova [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – Vol. 77, No. 10. – P. 1724–1731.
3. 2-perfluoroalkanoylcyclopentane-1,3-diones. Synthesis and some transformations / Т. S. Khlebnikova [et al.] // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2012. – Vol. 48, No. 10. – P. 1277–1282.
4. Be'gue', J.-P. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products / J.-P. Be'gue', D. Bonnet-Delpon // Journal of Fluorine Chemistry. – 2006. – Vol. 127. – P. 992–1012.
5. Isanbor, C. Fluorine in medicinal chemistry: A review of anti-cancer agents / C. Isanbor, D. O'Hagan // Journal of Fluorine Chemistry. – 2006. – Vol. 127. – P. 303–319.
6. Shah, P. The role of fluorine in medicinal chemistry / P. Shah, A. D. Westwell // Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. – 2007. – Vol. 22, No. 5. – P. 527–540.
7. Kirsch, K. Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Application. / K. Kirsch. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 320 p.
8. Barnette, W. E. The synthesis and biology of fluorinated prostacyclins / W. E. Barnette // CRC Crit. Rev. Biochem. – 1984. – Vol. 15, No. 3. – P. 201–235.
9. Серков, И. В. Фторангидриды простагландинов в синтезе производных природных простагландинов по карбоксильной группе / И. В. Серков, В. В. Безуглов // Биоорг. химия. – 2009. – Т. 35, № 1. – С. 122–128.
10. Антоневиц, И. П. Взаимодействие 3-фенилциклопентеноизоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.
11. Антоневиц, И. П. Восстановительное расщепление 5-бром-6-гидроксициклопентаноизоксазолинов / И. П. Антоневиц, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 17–22.
12. Антоневиц, И. П. Каталитическое гидрирование ряда 3-арил- и 3-алкилциклопентеноизоксазолинов / И. П. Антоневиц, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 18–22.
13. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. – 5-th ed. – Oxford: Butterworth – Heinemann, 2003. – 609 p.

Поступила 28.02.2013

УДК 547.514.4+547.786.3

**И. П. Антонец**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Я. М. Каток**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **С. В. Нестерова**, ассистент (БГТУ)**СИНТЕЗ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ  
3-(2-ФТОРФЕНИЛ)- И 3-(4-ФТОРФЕНИЛ)-ЦИКЛОПЕНТ-5-ЕН[d]ИЗОКСАЗОЛИНОВ  
НИКЕЛЕМ РЕНЕЯ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ**

Фторсодержащие 3-арилциклопент-5-ен[d]изоксазолины получены в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения цикlopentadiена и ароматических нитрилоксидов. Восстановительное расщепление данных изоксазолинов под действием никеля Ренея в трифторуксусной кислоте привело к образованию соответствующих ацилциклопентенов наряду с ацилциклопентанами. Синтезированные соединения являются предшественниками новых простагландинов, а также аналогами циклических β-трикетонов с фторсодержащей боковой ацильной цепью.

3-Fluoro arylcyclopent-5-en[d]isoxazolines have been obtained via the 1,3-dipolar cycloaddition of cyclopentadiene to aromatic nitrile oxides. The reductive cleavage of these isoxazolines by Raney nickel in trifluoroacetic acid led to corresponding acylcyclopentenes along with acylcyclopentanes. The synthesized compounds are the precursors of new prostanoids as well as the analogues of cyclic β-triketones with fluorinated acyl side chain.

**Введение.** Циклические β-три- и diketоны широко используются в синтезе разнообразных природных веществ, в том числе стероидов, простагландинов и т. д. [1–3]. Особый интерес представляет синтез фторсодержащих аналогов, поскольку введение фтора, обладающего высокой электроотрицательностью, может вызвать повышение не только биологической активности, но и устойчивости данных соединений [1–6]. Это особенно актуально для простагландинов, отличающихся высокой химической и метаболической нестабильностью [7].

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза предшественников циклических β-трикетонов с фторсодержащей боковой ацильной цепью в качестве синтонов для получения новых аналогов простагландинов.

**Основная часть.** С целью реализации схемы синтеза новых синтетических аналогов циклических β-трикетонов были получены соответствующие конденсированные фторсодержащие 3-арилциклопент-5-ен[d]изоксазолины **3 а, б** реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения ненасыщенного диполярофила к соответствующим нитрилоксидам. В качестве диполярофила использовали цикlopentadiен, полученный пиролизом дициклопентадиена. В качестве предшественников нитрилоксидов были использованы фторсодержащие гидросимоилхлориды **1 а, б**.

Соединения **1 а, б** в условиях реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения под действием триэтиламина превращались в нитрилоксиды **2 а, б**, которые *in situ* улавливались цикlopentadiеном с образованием 3-(2-фторфенил)- или 3-(4-фторфенил)циклопент-5-ен[d]-изоксазолинов **3 а, б** с выходом 40,0 и 58,3% соответственно (схема 1).

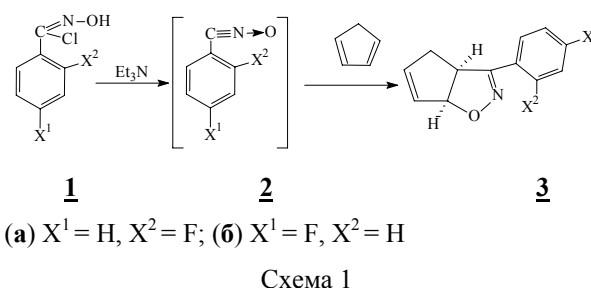


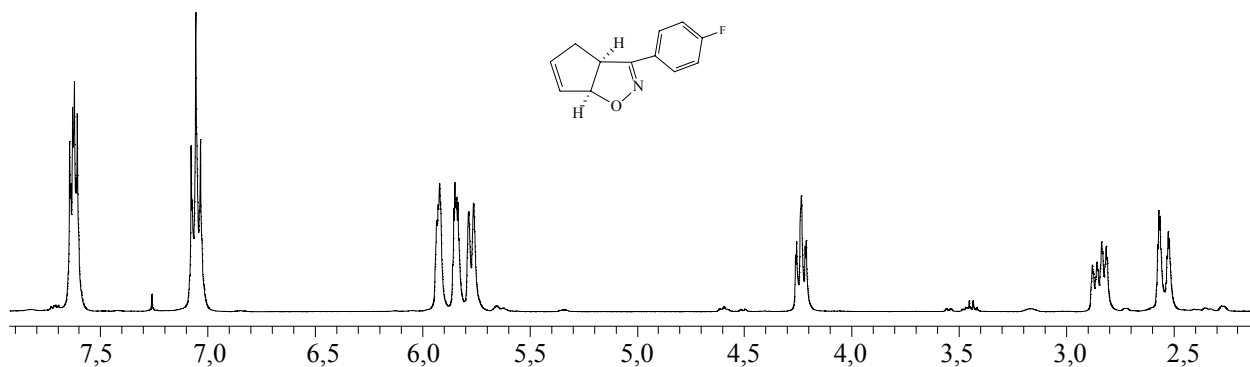
Схема 1

Реакцию циклоприсоединения проводили при комнатной температуре и перемешивании, продукты выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: эфир – петролейный эфир).

Структура полученных продуктов доказана с использованием современных физико-химических методов анализа органических соединений.

В ПМР спектре доказательством структуры изоксазолина **3 б** (рис. 1) является анализ сигналов H-8 и H-12 наряду с сигналами винильных протонов H-10 и H-11 (для удобства сравнения спектральных характеристик используется ПГ нумерация атомов).

Так, сигналы винильных протонов наблюдаются в виде достаточно узких мультиплетов с небольшими константами спин-спинового взаимодействия (КССВ) в области 5,92 м. д. (H-11) и 5,84 м. д. (H-10). Протон H-8 проявляется в виде триплета дублетов при 4,23 м. д., форма данного сигнала обусловлена ССВ H-8 с протонами H-12 и двумя химически неэквивалентными протонами H<sup>A</sup>-9 и H<sup>B</sup>-9. Сигнал в области 5,77 м. д. в виде дублета дублетов ( $J_1 = 9,2$ ;  $J_2 = 1,0$  Гц) отвечает протону H-12 с КССВ  $J = 9,2$  Гц, что соответствует относительному *cis*-расположению H-12 и H-8.

Рис. 1. ПМР спектр 3-(4-фторфенил)циклопент-5-ен[*d*]изоксазолинов

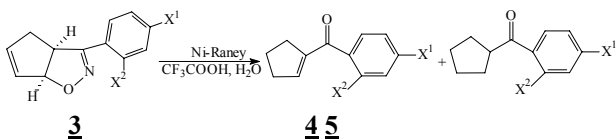
Смещение в более слабое поле сигнала Н-12 по сравнению с Н-8 обусловлено дезэкранирующим влиянием атома кислорода изоксазолинового гетероцикла. Положение всех остальных сигналов, их мультиплетность соответствуют предложенной структуре. В спектре ПМР соединения **3a** наблюдаются аналогичные сигналы, отвечающие всем фрагментам предложенной структуры.

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах синтезированных конденсированных изоксазолинов выполнено отнесение всех сигналов соответствующим С-атомам, присутствующим в формуле **3**.

Установлено, что реакция протекала с высокой регио- и стереоселективностью, т. е. не наблюдалось образование региоизомеров, а также стереоизомерных продуктов.

Полученные в реакции циклоприсоединения 3-замещенные циклопент-5-ен[*d*]изоксазолины являются удобными интермедиатами в синтезе разнообразных сложных природных и родственных соединений, а также сами представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества.

С целью синтеза новых аналогов биоактивных циклических трикетонов, содержащих атом фтора в ароматическом заместителе, было изучено восстановительное расщепление циклопентеноизоксазолинов **3** (схема 2).

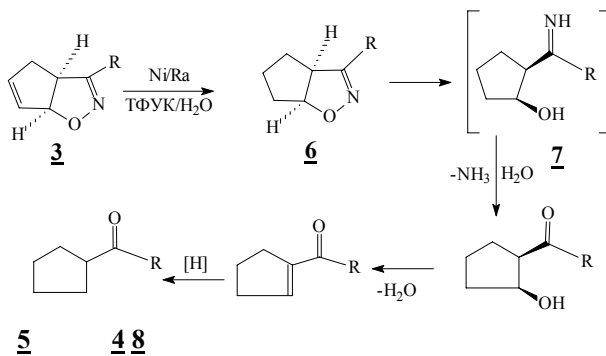


(a)  $X^1 = \text{H}$ ,  $X^2 = \text{F}$ ; (б)  $X^1 = \text{F}$ ,  $X^2 = \text{H}$ ;

Схема 2

Восстановительное расщепление изоксазолинов **3a, б** осуществляли под действием никеля Ренея в 75%-ной водной трифторуксусной кислоте при комнатной температуре. В результате реакции были выделены  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны **4a, б** с выходом 20 и 26% и кетоны **5a, б** с выходом 5 и 18% соответственно.

Данная реакция представляет собой сложный многостадийный процесс, протекающий через гидрирование С=С связи в циклопентановом кольце с образованием циклопентаноизоксазолина **6** (схема 3), в котором далее происходило расщепление N–O связи изоксазолинового гетероцикла [8, 9]. Образующийся при этом гидроксимин **7** в условиях реакции подвергался гидролизу, что приводило к гидроксикетону **8**. Последний под действием кислоты претерпевал внутримолекулярную дегидратацию с образованием целевого енона **4**. Следует отметить, что наблюдалось также дальнейшее восстановление енона **4**, что приводило к кетону **5**.



(a)  $X^1 = \text{H}$ ,  $X^2 = \text{F}$ ; (б)  $X^1 = \text{F}$ ,  $X^2 = \text{H}$ ;

Схема 3

Структура синтезированных продуктов доказана с помощью ПМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Так, в ПМР спектре енонов **4** вследствие раскрытия изоксазолинового гетероцикла исчезает сигнал Н-8, при этом сигнал Н-12 сдвигается в более слабое поле, поскольку данный протон становится винильным в структурном фрагменте  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона. Для соединения **4a** (рис. 2) Н-12 проявляется при 6,52 м. д. в виде узкого сигнала с КССВ 2,0 Гц, а для соединения **4б** – при 6,50 м. д. в виде триплета с константой спин-спинового взаимодействия  $J = 1,8$  Гц.

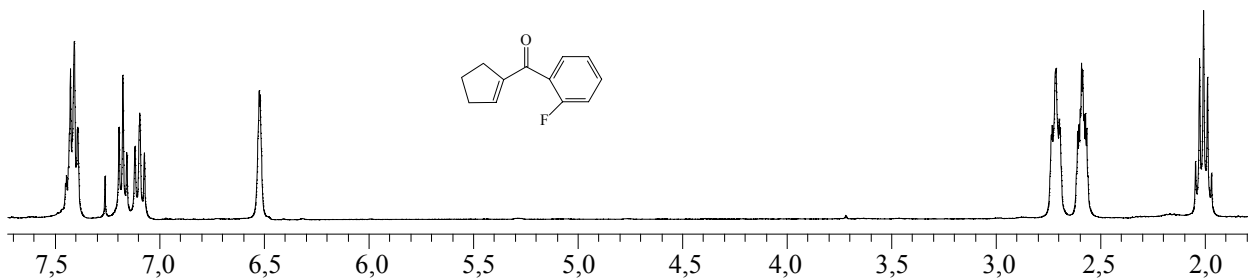


Рис. 2. ПМР спектр (2-фторфенил)-(циклопент-1-енил)метанона

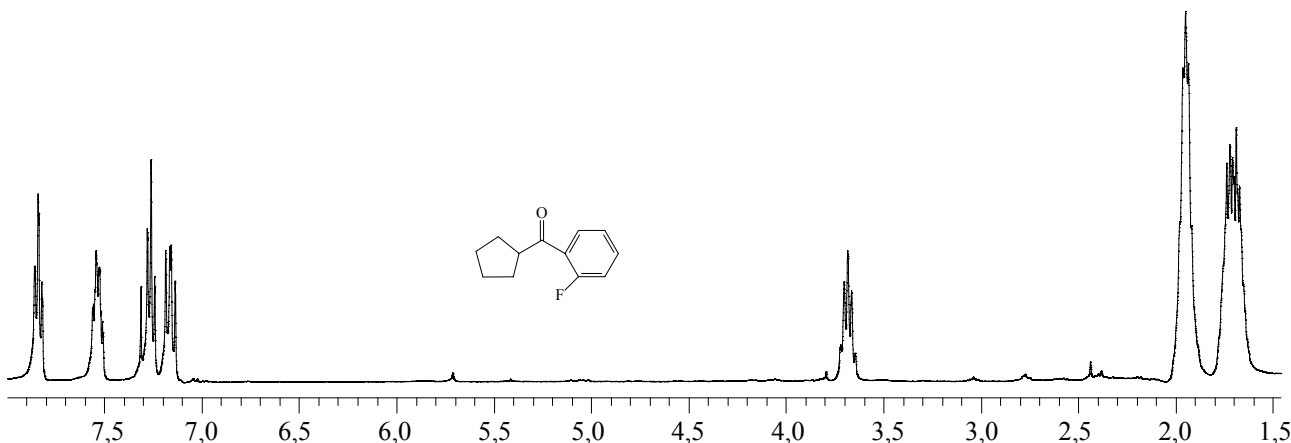


Рис. 3. ПМР спектр (2-фторфенил)-(циклопентил)метанона

Сигналы протонов Н-10 и Н-11 смещены по сравнению с исходным изоксазолином в более сильное поле и проявляются при 2,01 м. д. (2Н-10) и в области 2,71 м. д. (2Н-11).

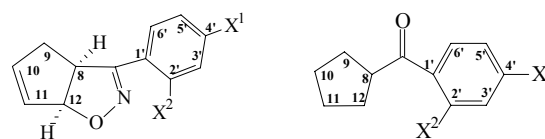
В ПМР спектре соединения **5a** (рис. 3) сигнал протона Н-8 проявляется в виде квинтета при 3,64 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия с протонами Н-9 и Н-12  $J = 8,6$  Гц. Последние в кетонах **5** вследствие симметричности структуры становятся химически эквивалентными и наблюдаются при 1,90 м. д. Аналогично совпадают сигналы протонов Н-10 и Н-11, которые проявляются в области 1,66 м. д.

Было также изучено влияние ряда факторов на выход и соотношение продуктов данной реакции. Установлено, что увеличение времени проведения реакции приводило к дальнейшему восстановлению енона **4** и, соответственно, к увеличению выхода кетона **5**. Образованию последнего также способствовало повышение температуры проведения реакции. Следовательно, более мягкие условия (комнатная температура и умеренная продолжительность реакции) приводят преимущественно к целевым  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным кетонам.

**Экспериментальная часть.** Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$  с ГМДС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц).

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах с силикагелем Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ . Очистку растворителей проводили по стандартным методикам.

При обсуждении спектральных данных использовали следующую нумерацию атомов:



**Синтез фторсодержащих 3-арил-циклопент-5-ен[d]изоксазолинов.** К раствору 5,5 г (0,032 моль) соответствующего гидросимиоил-хлорида в 20 мл эфира при перемешивании одновременно из двух капельных воронок по каплям прибавляли растворы 4,44 мл (0,032 моль) триэтиламина в 20 мл эфира и 3,27 мл (0,048 моль) свежеперегнанного мономерного циклопентадиена в 20 мл эфира. Реакцию проводили при перемешивании и комнатной температуре до исчезновения исходного (анализ по ТСХ). Затем осадок триэтиламмоний хлорида отфильтровали, промыли эфиром. Из эфирного слоя удалили растворитель при пониженном давлении. Из полученного масла продукт выделяли методом колоночной хроматографии на

силикагеле при постепенном увеличении полярности элюэнта (эфир – гексан).

**3-(2-фторфенил)циклопент-5-ен[d]-изоксазолин** получен с выходом 40,0%. Масло.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,78 тд (1H;  $\text{H}_{\text{ар-6}^2}$ ;  $J_1 = 7,7$ ;  $J_2 = 1,5$ ); 7,35 м (1H;  $\text{H}_{\text{ар-4}^2}$ ;  $J_1 = 8,2$ ;  $J_2 = 7,2$ ;  $J_3 = 1,8$ ); 7,14 тд (1H;  $\text{H}_{\text{ар-5}^2}$ ;  $J_1 = 7,7$ ;  $J_3 = 1,0$ ); 7,08 м (2H;  $\text{H}_{\text{ар-3}^2}$ ;  $J_1 = 8,4$ ;  $J_2 = 1,0$ ); 5,94 м (1H, H-11,  $J_1 = 2,6$ ); 5,82 м (1H, H-10,  $J_1 = 2,6$ ;  $J_2 = 1,5$ ); 5,77 дд (1H, H-12;  $J_1 = 9,5$ ;  $J_2 = 1,0$ ); 4,37 м (1H, H-8;  $J_1 = 9,5$ ;  $J_2 = 4,6$ ;  $J_3 = 2,0$ ); 2,80 дд (1H,  $\text{H}^{\text{A-9}}$ ;  $J_1 = 17,7$ ;  $J_2 = 8,2$ ;  $J_3 = 2,0$ ); 2,44 дд (1H,  $\text{H}^{\text{B-9}}$ ;  $J_1 = 17,7$ ;  $J_2 = 2,0$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 159,75 ( $J = 252$ ; C-F); 155,74 ( $J = 3$ ; C=N); 133,76 (C-11); 131,35 ( $J = 9$ ; C-4'); 129,55 ( $J = 4$ ; C-6'); 129,19 (C-10); 124,37 ( $J = 4$ ; C-5'); 117,13 ( $J = 11$ ; C-1'); 116,23 ( $J = 22$ ; C-3'); 90,83 ( $J = 1$ ; C-12); 50,25 ( $J = 6$ ; C-8); 36,84 ( $J = 2$ ; C-9).

**3-(4-фторфенил)циклопент-5-ен[d]изоксазолин** получен с выходом 53,8%. Кристаллы.  $T_{\text{пл}} = 69-72^\circ\text{C}$ .

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,63 м (2H;  $\text{H}_{\text{ар-2}^2} + \text{H}_{\text{ар-6}^2}$ ;  $J_1 = 8,9$ ;  $J_2 = 2,0$ ); 7,05 м (2H;  $\text{H}_{\text{ар-3}^2} + \text{H}_{\text{ар-5}^2}$ ;  $J_1 = 8,9$ ;  $J_2 = 2,3$ ); 5,92 м (1H, H-11,  $J_1 = 2,3$ ); 5,84 м (1H, H-10;  $J_1 = 2,3$ ;  $J_2 = 2,0$ ); 5,77 дд (1H, H-12;  $J_1 = 9,2$ ;  $J_2 = 1,0$ ); 4,23 тд (1H, H-8;  $J_1 = 9,2$ ;  $J_2 = 2,0$ ); 2,85 м (1H,  $\text{H}^{\text{A-9}}$ ;  $J_1 = 17,4$ ;  $J_2 = 8,7$ ;  $J_3 = 1,8$ ); 2,54 м (1H,  $\text{H}^{\text{B-9}}$ ;  $J_1 = 17,4$ ;  $J_2 = 2,0$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 163,27 ( $J = 250$ ; C-F); 157,47 (C=N); 133,445 (C-11); 129,34 (C-10); 128,68 ( $J = 9$ ; C-2' + C-6'); 125,38 ( $J = 3$ ; C-1'); 115,68 ( $J = 22$ ; C-3' + C-5'); 91,15 (C-12); 48,78 (C-8); 37,12 (C-9).

**Восстановительное расщепление 3-(2-фторфенил)- и 3-(4-фторфенил)-циклопент-5-ен[d]изоксазолинов никелем Реня в трифторуксусной кислоте.** 3,1 ммоль изоксазолина растворили в смеси, состоящей из 47 мл трифторуксусной кислоты и 10 мл воды. К полученному раствору при перемешивании небольшими порциями постепенно в течение 3 ч добавили 4,9 г никеля Реня. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до исчезновения исходного циклопентеноизоксазолина. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью аналитической ТСХ. Трифторуксусную кислоту удалили перегонкой при атмосферном давлении, остаток нейтрализовали насыщенным раствором соды. Органические вещества экстрагировали эфиром, объединенные органические слои сушили сульфатом натрия. Полученный после удаления растворителя остаток подвергли колоночной хроматографии на силикагеле при постепенном увеличении полярности элюэнта.

**(2-Фторфенил)-(циклопент-1-енил)-метанон** получен с выходом 20,0%. Масло.

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,42 м (2H;  $\text{H}_{\text{ар-4}^2} + \text{H}_{\text{ар-6}^2}$ ;  $J_1 = 7,3$ ;  $J_2 = 6,5$ ); 7,18 тд (1H,  $\text{H}_{\text{ар-5}^2}$ ;  $J_1 = 7,5$ ;  $J_2 = 0,9$ ); 7,10 т (1H;  $\text{H}_{\text{ар-3}^2}$ ;  $J = 7,9$ ); 6,52 м (1H, H-12,  $J_1 = 2,0$ ); 2,71 м (2H,  $\text{H}^{\text{A-11}} + \text{H}^{\text{B-11}}$ ;  $J_1 = 7,9$ ;  $J_2 = 2,0$ ); 2,59 м (2H;  $\text{H}^{\text{A-9}} + \text{H}^{\text{B-9}}$ ;  $J_1 = 7,6$ ;  $J_2 = 4,9$ ;  $J_3 = 2,3$ ); 2,01 квинтет (2H; H-10;  $J = 7,6$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 190,95 (C=O); 159,37 ( $J = 251$ ; C-F); 149,40 (C-12); 145,70 (C-8); 132,02 ( $J = 9$ ;  $\text{C}_{\text{ар-4}^2}$ ); 129,73 ( $J = 3$ ;  $\text{C}_{\text{ар-6}^2}$ ); 123,87 ( $J = 4$ ;  $\text{C}_{\text{ар-5}^2}$ ); 116,07 ( $J = 22$ ;  $\text{C}_{\text{ар-3}^2}$ ); 34,25 (C-9); 30,59 (C-11); 22,84 (C-10).

**(2-Фторфенил)-(циклопентил)метанон** получен с выходом 5,0%. Масло.

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,79 тд (1H;  $\text{H}_{\text{ар-6}^2}$ ;  $J_1 = 7,7$ ;  $J_2 = 1,8$ ); 7,48 м (1H;  $\text{H}_{\text{ар-4}^2}$ ;  $J_1 = 7,2$ ;  $J_2 = 1,8$ ); 7,21 тд (1H;  $\text{H}_{\text{ар-5}^2}$ ;  $J_1 = 7,7$ ;  $J_2 = 1,0$ ); 7,11 дд (1H;  $\text{H}_{\text{ар-3}^2}$ ;  $J_1 = 8,4$ ;  $J_2 = 1,0$ ); 3,64 квинтет (1H, H-8,  $J = 8,6$ ); 1,90 м (4H; 2H-9 + 2H-12); 1,66 м (4H; 2H-10 + 2H-11).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 201,95 (C=O); 161,29 ( $J = 254$ ; C-F); 133,88 ( $J = 9$ ;  $\text{C}_{\text{ар-4}^2}$ ); 130,76 ( $J = 3$ ;  $\text{C}_{\text{ар-6}^2}$ ); 126,27 ( $J = 15$ ;  $\text{C}_{\text{ар-1}^2}$ ); 124,32 ( $J = 3$ ;  $\text{C}_{\text{ар-5}^2}$ ); 116,54 ( $J = 23$ ;  $\text{C}_{\text{ар-3}^2}$ ); 51,97 ( $J = 6$ ; C-8); 29,20 (C-9 + C-12); 25,97 (C-10 + C-11).

**(4-Фторфенил)-(циклопент-1-енил)-метанон** получен с выходом 26,0%. Масло.

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,75 м (2H;  $\text{H}_{\text{ар-2}^2}$ ,  $\text{H}_{\text{ар-6}^2}$ ;  $J_1 = 8,7$ ;  $J_2 = 5,6$ ); 7,09 т (2H;  $\text{H}_{\text{ар-3}^2}$ ;  $\text{H}_{\text{ар-5}^2}$ ;  $J = 8,7$ ); 6,50 т (1H, H-12;  $J_1 = 1,8$ ); 2,72 м (2H,  $\text{H}^{\text{A-11}} + \text{H}^{\text{B-11}}$ ;  $J_1 = 7,7$ ;  $J_2 = 4,0$ ;  $J_3 = 2,0$ ); 2,60 м (2H;  $\text{H}^{\text{A-9}} + \text{H}^{\text{B-9}}$ ;  $J_1 = 7,4$ ;  $J_2 = 4,7$ ;  $J_3 = 2,3$ ); 1,99 квинтет (2H; H-10;  $J_1 = 7,6$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 192,53 (C=O); 164,92 ( $J = 252$ ; C-F); 146,47 (C-12); 144,33 (C-8); 135,06 ( $J = 3$ ;  $\text{C}_{\text{ар-1}^2}$ ); 131,21 ( $J = 9$ ;  $\text{C}_{\text{ар-2}^2} + \text{C}_{\text{ар-6}^2}$ ); 115,15 ( $J = 21$ ;  $\text{C}_{\text{ар-3}^2} + \text{C}_{\text{ар-5}^2}$ ); 34,28 (C-9); 31,89 (C-11); 22,67 (C-10).

**(4-Фторфенил)-(циклопентил)метанон** получен с выходом 18,0% в виде масла.

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 7,99 м (2H;  $\text{H}_{\text{ар-2}^2}$ ;  $\text{H}_{\text{ар-6}^2}$ ;  $J = 8,9$ ); 7,10 т (2H,  $\text{H}_{\text{ар-3}^2}$ ;  $\text{H}_{\text{ар-5}^2}$ ;  $J = 8,8$ ); 3,66 квинтет (1H, H-8,  $J = 7,8$ ); 1,90 м (4H; 2H-9 + 2H-12); 1,60–1,76 м (4H; 2H-10 + 2H-11;  $J_1 = 7,8$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ , Гц): 201,08 (C=O); 165,45 ( $J = 254$ ; C-F); 133,24 ( $J = 2$ ;  $\text{C}_{\text{ар-1}^2}$ ); 130,96 ( $J = 10$ ;  $\text{C}_{\text{ар-2}^2} + \text{C}_{\text{ар-6}^2}$ ); 115,46 ( $J = 22$ ;  $\text{C}_{\text{ар-3}^2} + \text{C}_{\text{ар-5}^2}$ ); 46,20 (C-8); 29,89 (C-9 + C-12); 26,21 (C-10 + C-11).

**Заключение.** Показано, что синтез изоксазолинов протекал с высокой регио- и стереоселективностью.

Превращение полученных конденсированных изоксазолинов в аналоги фторсодержащих

циклических  $\beta$ -трикетонов возможно посредством реализации латентной дифункциональности изоксазолинового гетероцикла. В результате восстановительного расщепления конденсированных изоксазолинов под действием никеля Ренея в трифторуксусной кислоте получены соединения, которые представляют собой новые аналоги фторсодержащих ацилциклопентанов. С одной стороны, синтезированные соединения перспективны как биологически активные вещества, а с другой стороны, они являются удобными интермедиатами в синтезе сложных природных и других практически полезных соединений. В частности, ацилциклопентены являются предшественниками фторсодержащих простаноидов, причем превращение данных синтонов в целевые простагландины возможно как изоксазольным [10], так и другими известными методами [7].

Синтезированные соединения являются предшественниками аналогов фторсодержащих триацилметанов и удобными интермедиатами в синтезе фторсодержащих простаноидов и других сложных природных соединений и их биоактивных аналогов.

### Литература

1. Исакова, В. Г. Химия фторзамещенных  $\beta$ -дикетонов и их производных / В. Г. Исакова, Т. С. Хлебникова, Ф. А. Лахвич // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 10. – С. 929–960.

2. Synthesis and properties of fluorinated 2-benzoylcyclohexane-1,3-diones / T. S. Khlebnikova [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – Vol. 77, No. 10. – P. 1724–1731.

3. 2-perfluoroalkanoylcyclopentane-1,3-diones. Synthesis and some transformations / T. S. Khleb-

nikova [et al.] // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2012. – Vol. 48, No. 10. – P. 1277–1282.

4. Be'gue', J.-P. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products / J.-P. Be'gue', D. Bonnet-Delpon // Journal of Fluorine Chemistry. – 2006. – Vol. 127. – P. 992–1012.

5. Isanbor, C. Fluorine in medicinal chemistry: A review of anti-cancer agents / C. Isanbor, D. O'Hagan // Journal of Fluorine Chemistry. – 2006. – Vol. 127. – P. 303–319.

6. Shah, P. The role of fluorine in medicinal chemistry / P. Shah, A. D. Westwell // Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. – 2007. – Vol. 22, No. 5. – P. 527–540.

7. Collins, P. W. Synthesis of therapeutically useful prostaglandin and prostacyclin analogs / P. W. Collins, S. W. Djuric // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93, No. 4. – P. 1533–1564.

8. Антоневиц, И. П. Взаимодействие 3-фенилциклопентеноизоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.

9. Синтез простаноидных синтонов. 1. Восстановительное расщепление циклопент-5,6-ен[*d*]изоксазолинов и 5-бром-6-гидроксициклопента[*d*]изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / Ф. А. Лахвич [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 1. – С. 73–80.

10. Лахвич, Ф. А. Производные изоксазола в синтезе простаноидов / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35, вып. 12. – С. 1749–1781.

Поступила 28.02.2013

УДК 687.552.3

**Ж. В. Бондаренко**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Г. Г. Эмелло**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА МАСКИ ДЛЯ ВОЛОС**

Выбраны компоненты для получения косметической эмульсии на основании анализа их функциональной принадлежности в составе косметического средства. Диспергационным методом по способу «горячий / горячий» получены образцы эмульсий различного компонентного состава. Определены их основные органолептические и физико-химические показатели. Проведен анализ полученных закономерностей и выбран предпочтительный состав. На его основе получен и испытан образец маски для волос. Анализ показал, что косметический продукт по органолептическим и физико-химическим показателям соответствует требованиям СТБ 1673–2006.

Cosmetic emulsion components on the based an analysis of their functional accessories in the cosmetic were selected. Samples of emulsions with different component composition were obtained by the dispergation ("hot / hot" method). The main organoleptic and physical-chemical properties were identified. The preferred compositions were selected analyzing the obtained regularities. Based on this sample of hair mask was received and tested. The analysis showed that a cosmetic product on the organoleptic and physical-chemical characteristics meet the requirements of STB 1673-2006.

**Введение.** В Республике Беларусь непрерывно расширяется ассортимент и объем производства косметических средств. Однако удельный вес отечественных товаров в розничной сети значительно ниже, чем импортных средств, что свидетельствует о необходимости увеличения их доли на рынке. Эта тенденция характерна и для средств по уходу за волосами и кожей головы. Среди данных косметических продуктов важное место занимают маски для волос, которые служат основой для процесса восстановления структуры волос, оздоровления и улучшения внешнего вида волос, питания сухой или подсушивания жирной кожи головы и др. [1]. Для увеличения доли отечественных товаров необходимо повышать качество и расширять ассортимент продукции, чему способствует разработка и внедрение в производство новых косметических средств. Эффективность действия средств и их основные функциональные (питание, восстановление, увлажнение и др.) и потребительские (цвет, запах, консистенция, устойчивость при хранении) свойства зависят от компонентного состава [2].

Целью работы явилось изучение влияния ингредиентов эмульсионных систем на их свойства и разработка компонентного состава маски для волос.

**Получение и методы исследования.** Образцы эмульсий получали диспергационным методом с использованием перемешивающего устройства фирмы ИКА с регулируемой частотой вращения мешалки. Режимные параметры получения эмульсии были отработаны ранее [3].

Анализ полученных образцов осуществляли в соответствии с СТБ 1673–2006 [4].

Термическую стабильность определяли выдерживанием образцов эмульсий в термо-

стате в течение 24 ч при температуре 40–42°C. Эмульсию считали стабильной, если после термостатирования в пробирках не наблюдали выделения водной фазы или слоя масляной фазы высотой не более 0,5 см. Коллоидную стабильность устанавливали центрифугированием предварительно термостатированных образцов (20 мин, 42–45°C) в течение 5 мин при скорости 2000, 4000 и 6000 мин<sup>-1</sup>. Эмульсию считали стабильной, если после воздействия в пробирках выделилось не более капли водной фазы или слой масляной фазы высотой не более 0,5 см [5].

Впитываемость (адсорбируемость) оценивали по количеству втирающих движений, необходимых для полного всасывания продукта кожей (отсутствие ощущения состава на коже) [6].

Кислотное число определяли титрованием растворенной навески образца эмульсии 0,1 н. спиртовым раствором КОН. Значение pH образцов определяли после их разбавления дистиллированной водой в соотношении 1 : 9 и тщательного перемешивания до получения однородной системы [7].

**Основная часть.** Волосы являются важной составляющей внешнего вида и выполняют защитную функцию. Они подвергаются различным воздействиям (обесцвечивание, крашение, завивка, факторы окружающей среды и др.), в результате чего приобретают тусклый цвет, теряют упругость, становятся сухими и ломкими. Действие косметических средств для волос направлено на исправление повреждения волос и обеспечение их красивого внешнего вида, а также здорового состояния кожи головы, поэтому они должны содержать соответствующие ингредиенты.



Известно [8], что основными компонентами средств, обеспечивающими комплекс их потребительских свойств (кондиционирующее и антистатическое действие, увеличение блеска волос, рост волос, внешний вид и др.), являются ингредиенты масляной фазы.

Подсолнечное масло легко впитывается в кожу и способствует быстрому проникновению в нее биологически полезных добавок, обладает увлажняющим и смягчающим действием. В составе косметических средств оно может использоваться как жировая основа стимулятора роста волос, пленкообразователь и др. Облепиховое масло, содержащее природные биологически-активные вещества, стимулирует рост волос, улучшает их внешний вид, а также положительно влияет на сухую кожу головы [9–12]. Вазелиновое масло в косметических продуктах используется благодаря своему пленкообразующему и водоотталкивающему действию, обеспечению окклюзии и приданию скольжения, что способствует легкому расчесыванию и гладкости волос [13].

При производстве косметических средств необходимо введение загустителей и структурообразователей [14]. Для создания структуры косметических эмульсий были использованы пчелиный воск, цетиловый спирт и карбомер.

Для получения устойчивых высокодисперсных эмульсий в системе необходимо присутствие эмульгаторов, которые способствуют повышению дисперсности системы в процессе ее дробления, а также стабилизируют капли эмульсии. Известно, что хорошей эмульгирующей и стабилизирующей способностью обладают коллоидные поверхностно-активные вещества [15, 16]. Для получения эмульсий из ранее изученных нами препаратов коллоидных ПАВ [17] были выбраны Твин 20 и Цетеарет А25, так как рассчитанные значения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) подтверждают, что данные препараты ПАВ могут быть использованы в качестве эмульгаторов для прямых

эмульсий [18]. Основные характеристики препаратов ПАВ представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Основные характеристики ПАВ

Препарат ПАВ	Внешний вид	ГЛБ	$\sigma_{\text{ПАВ}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	ККМ, г/л
Твин 20	Вязкая жидкость светло-желтого цвета	16,7	39,7	1,25
Цетеарет А25 (Cremophor А25)	Мелкие белые хлопья	9,1	50,2	2,30

В зависимости от величины поверхностного натяжения ( $\sigma_{\text{ПАВ}}$ ) различают «быстрые» и «медленные» эмульгаторы. Чем ниже поверхностное натяжение ПАВ, тем эффективнее они выполняют функции эмульгатора. К «быстрым» относятся эмульгаторы с поверхностным натяжением менее 35 мДж/м<sup>2</sup>, а к «медленным» – с поверхностным натяжением выше указанного значения [19, 20]. Поверхностное натяжение препаратов ПАВ свидетельствует о том, что оба ПАВ относят к «медленным» эмульгаторам, обеспечивающим стабилизацию систем за счет адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов стабилизации.

Функцию «быстрого» эмульгатора в системе выполняли триэтаноламиновые мыла пальмитиновой и стеариновой кислот, которые образовывались в результате взаимодействия триэтаноламина со стеарином, находящимся в масляной фазе. Триэтаноламиновые мыла обладают также кондиционирующим свойством и способствуют снятию статического напряжения с волос. Они являются ионогенными ПАВ, способствуют эмульгированию и обеспечивают устойчивость эмульсии благодаря электростатическому фактору стабилизации.

На рис. 1 представлена схема эмульгирования при механическом диспергировании в присутствии «быстрого» и «медленного» эмульгатора.

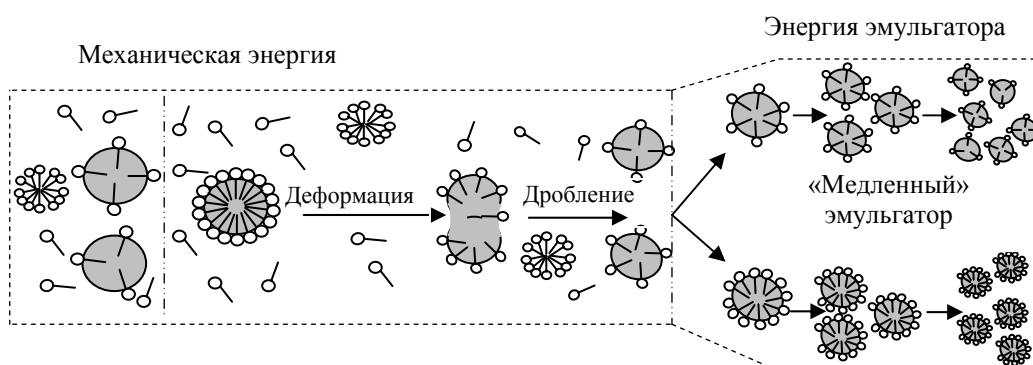


Рис. 1. Схема процесса эмульгирования

Механизм действия «быстрого» и «медленного» эмульгаторов различен. Триэтаноламинные мыла стабилизируют эмульсию и увеличивают ее дисперсность. При этом на вновь образующихся все более мелких каплях концентрация эмульгатора в адсорбционном слое остается постоянной и максимальной, а число молекул эмульгатора на межфазной поверхности по мере увеличения дисперсности возрастает.

Препараты Твин 20 и Цетеарет А25 в основном только стабилизируют эмульсию. При этом на вновь образующихся все более мелких каплях концентрация эмульгатора в адсорбционном слое уменьшается, а число молекул эмульгатора на межфазной поверхности остается постоянным и равным начальному. В результате при достижении эмульсией некоторой максимально возможной дисперсности более мелкие капли начинают слипаться, пока не образуется стабильная эмульсия с меньшей дисперсностью и большим размером капель.

С использованием выбранных компонентов было получено 11 образцов эмульсий, их состав представлен в табл. 2.

Проведен органолептический анализ полученных образцов (цвет, консистенция). Установлено, что образцы № 1, 5–8 обладали существенной текучестью и по консистенции не соответствовали потребительским требованиям, поэтому их дальнейшие исследования не проводились. Образцы эмульсий № 2–4, 9–11 были исследованы по основным физико-химическим показателям. Для определения предпочтительного состава эмульсии была построена диаграмма, в основе которой лежит пятибальная шкала для каждого параметра (рис. 2).

Из диаграммы видно, что наиболее полно требованиям отвечает образец № 11. Состав,

соответствующий этому образцу, был использован для получения маски для волос. Дополнительно в систему были введены отдушка и консервант, которые не влияют на основные физико-химические показатели средства.

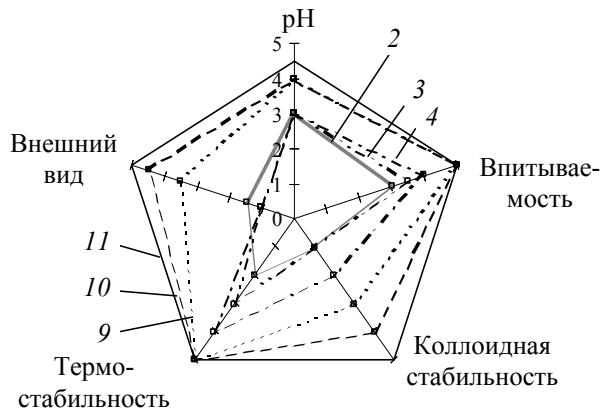


Рис. 2. Сравнительная характеристика образцов эмульсий:  
2, 3, 4, 9, 10, 11 – номер образца

Полученная маска представляла собой однородную массу полутвердой консистенции, без посторонних примесей, с легким ароматом апельсина. Она имела нейтральный pH, легко впитывалась в кожу и обладала высокой термостабильностью и устойчивостью к центрифугированию.

**Заключение.** Таким образом, изучение влияния ингредиентов на свойства косметической эмульсии позволило разработать состав маски для волос, которая по органолептическим и физико-химическим показателям соответствует требованиям СТБ 1673–2006. Высокая стабильность продукта связана, по нашему мнению, с правильно выбранными расходами и соотношением «быстрого» и «медленного» эмульгаторов.

Таблица 2

Компонентный состав образцов эмульсий

Компонент	Содержание, %										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Масляная фаза</i>											
Подсолнечное масло	4,0	4,0	4,0	4,5	4,5	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Вазелиновое масло	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	3,0	2,0	2,0	2,5	3,0	3,0
Облепиховое масло	–	1,0	1,0	0,5	1,0	1,0	–	–	–	–	0,3
Пчелиный воск	1,5	2,0	3,0	3,0	1,5	1,5	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0
Стеарин	3,0	3,0	1,5	1,5	2,0	3,0	3,0	4,5	4,5	5,0	5,0
Цетиловый спирт	–	2,0	3,0	1,5	2,0	3,0	2,0	2,5	3,0	3,0	3,0
Цетеарет А25	–	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	1,2	1,5	1,5	2,0
<i>Водная фаза</i>											
Глицерин	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Карбомер	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,2
Триэтаноламин	–	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	1,2	1,5	1,5	2,0
Глицерин	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Твин 20	–	–	–	–	–	1,3	1,7	1,7	2,5	2,5	2,5
Вода	86,0	80,5	77,5	81,0	76,5	73,7	74,8	73,8	69,5	68,4	67,5

## Литература

1. Технология косметических и парфюмерных средств: учеб. пособие / А. Г. Башура [и др.]. – Х.: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002. – 272 с.
2. Кривова, А. Ю. Технология производства парфюмерно-косметических продуктов / А. Ю. Кривова, В. Х. Паронян. – М.: ДеЛи принт, 2009. – 668 с.
3. Эмелло, Г. Г. Получение и свойства стеариновых эмульсий / Г. Г. Эмелло, Ж. В. Бондаренко, Е. А. Лукашевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 251–253.
4. Кремы косметические. Общие технические условия: СТБ 1673–2006: с изм. и доп. № 1–5. – Введ. 01.07.07. – Минск: БелГИСС, 2010. – 12 с.
5. Изделия косметические. Метод определения стабильности эмульсии: ГОСТ 29188.3–91. – Введ. 01.01.93. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 4 с.
6. Ковбаса, А. В. Факторы формирования и оценка потребительских свойств увлажняющего крема для лица [Электронный ресурс] / А. В. Ковбаса, В. Е. Тарасов. – Режим доступа: fh.kubstu.ru/jok/issues/st0303.pdf. – Дата доступа: 12.02.2013.
7. Ким, В. Е. Практикум по технологии косметических средств: анализ сырья и готовой продукции. Микробиологический контроль / В. Е. Ким, Н. В. Букарь, И. Б. Горнова; под ред. В. М. Кима, Л. Л. Зильберг, Т. В. Пучковой. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 152 с.
8. Самуйлова, Л. В. Косметическая химия: в 2 ч. Ч. 1. Ингредиенты / Л. В. Самуйлова, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
9. Препарат, стимулирующий рост волос: пат. 2050847 РФ, МПК А 61 К 7/06 [Электронный ресурс] / И. М. Буйновский; заявитель И. М. Буйновский. – №5037810/14; заявл. 21.04.2001; опубл. 10.12.2005. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/50-54/2050847.html>. – Дата доступа: 09.02.2013.
10. Средство против облысения: пат. 2097017 Россия, МПК А 61 К 7/06 [Электронный ресурс] / В. М. Дьяков, Г. И. Парфенов, С. В. Логинов; заявители В. М. Дьяков, Г. И. Парфенов, С. В. Логинов. – № 94036797/14; заявл. 29.09.1994; опубл. 27.11.1997. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/95-99/2097017.html>. – Дата доступа: 09.02.2013.
11. Средство для ухода за волосами: пат. 2145840 Россия, МПК А 61 К 7/06 / Ю. В. Бенчаров; заявитель Ю. В. Бенчаров. – № 97116432/14; заявл. 06.10.1997; опубл. 27.02.2000. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/21/45-49/2145840.html>. – Дата доступа: 09.02.2013.
12. Средство для ухода за волосами: пат. 2033145 Литва, МПК А 61 К 7/06 / И. Л. Герчиков, О. Е. Ландо; заявители И. З. Герчиков, О. Е. Ландо. – № 5008757/14; заявл. 22.11.2001; опубл. 20.04.2005. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/30-34/2033145.html>. – Дата доступа: 09.02.2013.
13. Основы косметической химии: базовые положения и современные ингредиенты / Т. В. Пучкова [и др.]; под общ. ред. Т. В. Пучковой. – М.: Школа косметических химиков, 2011. – 399 с.
14. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний / Г. Кутц; пер. с нем. А. С. Филиппова; под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: Косметика и медицина, 2004. – 272 с.
15. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / К. Шинода [и др.]. – М.: Мир, 1966. – 317 с.
16. Поверхностно-активные вещества и композиции / под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: Химия, 2003. – 467 с.
17. Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности / Г. Г. Эмелло [и др.]. // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 20–24.
18. Поверхностно-активные вещества: справочник / А. А. Абрамзон [и др.]; под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
19. Schubert, H. Prinzipien der Herstellung und Stabilität von Emulsion / H. Schubert, H. Armbruster // Chem.-Ing.-Tech. – 1989. – V. 61, Nr. 9. – S. 17–21.
20. Armbruster, H. Herstellung von Emulsionen unter Berücksichtigung der Grenzflächenbesetzungskinetik das Emulgator / H. Armbruster, H. Karbstein, H. Schubert // Chem.-Ing.-Tech. – 1991. – V. 63, Nr. 3. – S. 28–32.

Поступила 28.02.2013

УДК 542.943.2:547.514.4:547.786.3

**И. П. Антонец**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**С. В. Нестерова**, ассистент (БГТУ)**ТРАНС-ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ  
РЯДА ЦИКЛОПЕНТ-5-ЕН[d]ИЗОКСАЗОЛИНОВ**

Титульная реакция была изучена как вариант функционализации цикlopentанового кольца цикlopент-5-ен[d]изоxазолинов – ключевых интермедиатов в полном синтезе азот- и кислородсодержащих простагландинов в рамках нитрилоксидного подхода. В результате последовательно протекающих реакций окисления, расщепления эпоксидов, гидролиза образующихся моноэфиров и/или ацилирования с хорошими выходами были выделены соответствующие *транс*-5,6-дигидроксициклопентаноизоxазолины или их ацильные производные. Синтезированные соединения являются интермедиатами в полном синтезе аналогов простагландинов (ПГ), а также представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества.

The title reaction has been studied as a variant of the cyclopentane ring functionalization of cyclopent-5-ene[d]isoxazolines as the key intermediates in total synthesis of aza- and oxo prostaglandin analogues by nitrile oxides approach. The oxidation, epoxides cleavage and hydrolysis of obtained monoesters and/or acylation lead with good yields to *trans*-5,6-dihydroxycyclopentanoisoxazolines or their acyl derivatives. The synthesized substances are the intermediates in total synthesis of prostaglandin analogues, as well as perspective biologically active compounds.

**Введение.** Данное исследование было выполнено в рамках реализации многостадийной схемы синтеза новых азот- и кислородсодержащих простагландинов на основе цикlopентеноизоxазолинов (схема 1) [1–10]. В рамках данного подхода необходимой синтетической задачей является введение в цикlopентановое кольцо фармакофорных функциональных групп, в частности гидроксильных. В этой связи один из этапов реализации данной схемы включает проведение функционализации цикlopентанового кольца ключевых интермедиатов **1**, что возможно благодаря наличию C=C связи.

Фармакоформные кислородсодержащие группы могут быть введены в исходные цикlopентеноизоxазолины различными методами. Ранее нами была разработана методика препаративного *цис*-гидроксилирования цикlopентеноизоxазолинов **1** под действием перманганата

калия в присутствии катализаторов межфазного переноса в условиях реакции Вагнера с образованием соответствующих *цис*-диолов [6].

Цель настоящей работы – изучение *транс*-гидроксилирования соединений **1**.

**Основная часть.** *Транс*-гидроксилирование включает эпоксицирование C=C связи субстратов с последующим расщеплением оксиранового цикла.

Как известно, окисление C=C двойной связи для введения двух vicinalных гидроксильных групп возможно с использованием различных реагентов, в том числе пероксида водорода как дешевого и доступного окислителя.

Первоначально данный подход был изучен на примере окисления двойной связи 3-фенилциклопентеноизоxазолина **1a** и 3-этилпроизводного **1б** под действием пероксида водорода в муравьиной кислоте (схема 2).

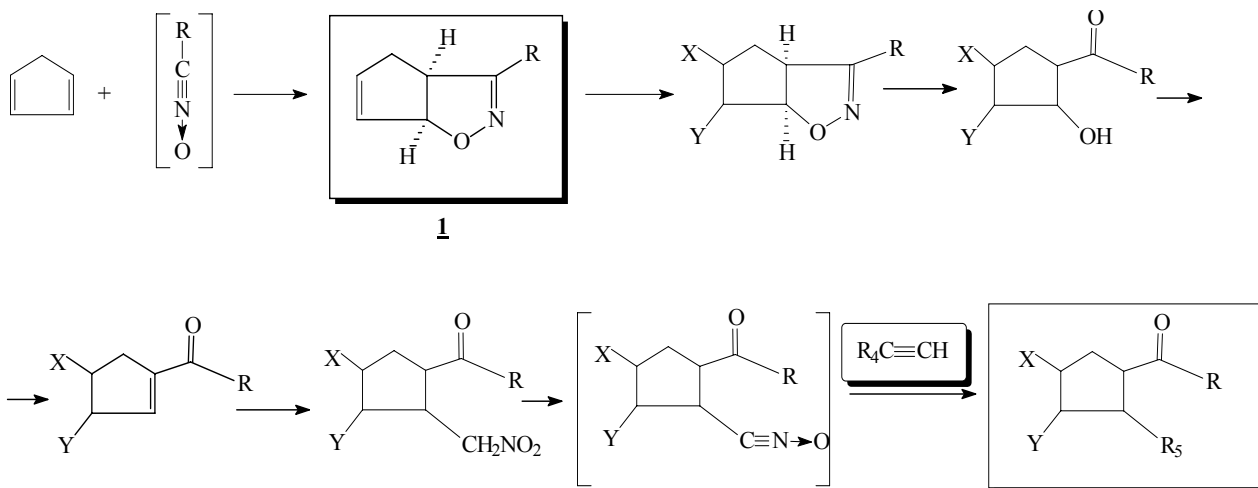
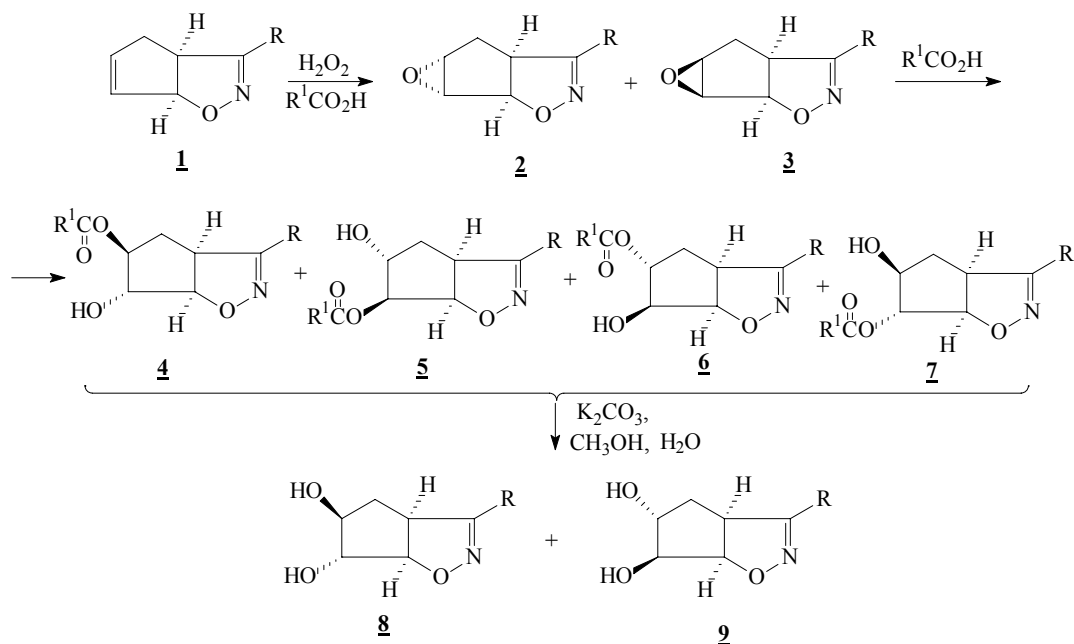


Схема 1



R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**a**); -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**b**); R<sup>1</sup> = H

Схема 2

Реакцию проводили в 90%-ной муравьиной кислоте с 30%-ным перексидом водорода. Очевидно, что окисление связи С=С шло под действием как пероксида водорода, так и пермуравьиной кислоты, образующейся в условиях реакции.

Образующиеся в результате стереоизомерные эпоксиды **2** и **3** без выделения непосредственно в реакционной смеси в кислой среде подвергались расщеплению. Раскрытие эпоксидного цикла привело к регио- и стереоизомерным моноформиатам **4–7** (R<sup>1</sup> = H) с относительным *транс*-расположением заместителей.

Для каждого региоизомера благодаря наличию 4 хиральных центров теоретически возможно существование 16 стереоизомеров. Однако благодаря *цис*-сочленению изоксазолинового и циклопентанового колец, а также стереоселективности раскрытия эпоксидного цикла под действием нуклеофильных реагентов, в данном случае получали 4 рацемические смеси изомеров **4–7**. Уменьшение числа региоизомеров достигалось в результате омыления сложноэфирной группы с образованием *транс*-диолов **8** и **9**.

Так, 3-фенилциклопент-5-ен[*d*]изоксазолин **1a** в этих условиях превращался в стереоизомерные эпоксиды **2a** и **3a**, которые далее в условиях реакции претерпевали раскрытие оксиранового кольца с образованием формиатов **4a–7a** (R<sup>1</sup> = H).

Последние без выделения из реакционной смеси подвергались гидролизу под действием карбоната калия в водном метаноле. В резуль-

тате был получен продукт, который представлял собой смесь стереоизомерных вицинальных *транс*-диолов **8a**, **9a**, образующихся с общим выходом 82%. Последовательные хроматография и дробная перекристаллизация позволили выделить чистый стереоизомер **8a**.

Структура полученного продукта следует из рассмотрения его спектральных данных. Так, в ИК спектре диола **8a** наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям связи О–Н в области 3385–3400 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии гидроксильных групп в соединении **8a**.

В спектре ПМР проявляются сигналы протонов всех структурных фрагментов соединения, исчезают сигналы винильных протонов исходного циклоалкена **1a**. Характерные сигналы протонов в 4-м и 5-м положении изоксазолинового гетероцикла проявляются при 4,12–4,24 и 4,92 м. д. соответственно, причем константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) последнего с соседним карбинольным протоном составила 2,5 Гц, что свидетельствует об их *транс*-расположении. Убедительное отнесение сигналов и определение КССВ было выполнено на основании метода двойного резонанса. Относительное *транс*-расположение Н-10 и Н-11 (для удобства используется ПГ нумерация атомов) было доказано далее для продукта ацилирования, поскольку в спектре диола **8a** сигналы этих протонов перекрывались. Соотношение стереоизомеров **8a** : **9a** на основании спектра ПМР реакционной смеси составляет примерно 3 : 1.

Аналогичные результаты были получены для реакции окисления пероксидом водорода 3-этилциклопент-5-ено[*d*]изоксазолина **1б**.

Таким образом, реакция протекала стереоселективно и приводила к стереоизомерам **8**, **9** с относительным *транс*-расположением vicинальных гидроксильных групп в циклопентановом кольце.

Важным наблюдением также является высокая хемоселективность реакции, а именно: в вышеописанных условиях окисления C=N двойная связь изоксазолинового гетероцикла оказалась устойчивой к действию реагента.

Полученные соединения при наличии двух vicинальных гидроксильных групп плохо растворялись в хлороформе и хорошо растворялись только в высокополярных растворителях, обладали низкой хроматографической подвижностью. С этой точки зрения более удобными оказались ацильные производные диолов.

Указанные производные были получены в результате ацетилирования диолов. Так, действие уксусного ангидрида в присутствии каталитических количеств серной кислоты на диол **8а** привело с выходом 59% к соответствующему диацетату **10а** (схема 3).

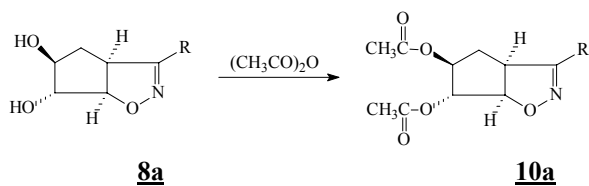
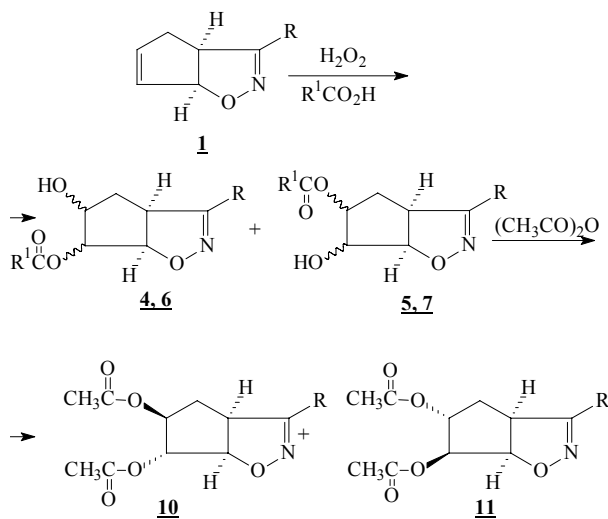


Схема 3

В ИК спектре продукта **10а** исчезает полоса поглощения гидроксильной группы и появляется характеристическая полоса поглощения сложноэфирной группы в области  $1745\text{ см}^{-1}$ . В спектре ПМР появляются в областях 1,92 и 2,11 м. д. синглетные сигналы, характерные для ацетильных метильных групп. Весьма показателен сдвиг в более слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами в исходном диоле сигналов карбинольных протонов Н-10 и Н-11 за счет дезэкранирующего влияния ацетильных групп. При этом Н-11 проявляется в виде синглета, что свидетельствует об относительном *транс*-расположении Н-11 и Н-12, а также Н-10. При подавлении сигнала Н-8 методом двойного резонанса сигнал Н-12 превращается в синглет, что также подтверждает отсутствие ССВ данного протона с Н-11 и возможно при *транс*-расположении этих протонов.

Получение диацетата **10а** подсказало идею проводить окисление с использованием пероксида водорода в уксусной кислоте с последующим исчерпывающим ацилированием образующихся

моноэфиров без первоначального гидролиза моноэфиров и без выделения промежуточных продуктов. Это позволяет сократить количество стадий и упростить проведение эксперимента. Данный подход был реализован на примере циклопентено-изоксазолина (**1в**) (схема 4).



R =  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-4$  (**в**); R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>

Схема 4

Окисление проводили 54%-ным пероксидом водорода в уксусной кислоте при комнатной температуре в течение 2 суток. При этом образующиеся на промежуточной стадии моноэфиры **4в–7в** (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>) после водной обработки подвергались исчерпывающему ацетилированию действием уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты сначала при комнатной температуре, затем при температуре 30–40°C. В результате с общим выходом 51,2% были выделены диацетаты **10в**, **11в**.

Следует отметить, что в реализуемой схеме синтеза простаноидов далее производные циклопентеноизоксазолинов подвергаются восстановительному расщеплению изоксазолинового гетероцикла в соответствующие еноны [6, 7], у которых исчезают 2 хиральных центра. В этой связи образование смеси диастереомеров **10**, **11** не является критическим.

**Экспериментальная часть.** ИК спектры полученных соединений были записаны на ИК Фурье-спектрометре «Nexus» («Nicolet») в тонком слое для маслообразных продуктов или таблетках КВг для кристаллов. Спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР растворов веществ в CDCl<sub>3</sub> с ТМС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах с силикагелем «Kieselgel 60 F<sub>254</sub>» (Merck), проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO<sub>4</sub>.

Синтез циклопентеноизоксазолинов **1** описан в [1]. Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [11].

**Окисление циклопент-5-ен[d]изоксазолинов **1** пероксидом водорода в муравьиной кислоте.** 0,299 г (0,0016 моль) изоксазолина **1a** растворили в 8 мл 90%-ной муравьиной кислоты при нагревании до 80°C. К охлажденному до комнатной температуры полученному раствору при перемешивании добавили 0,8 мл 30%-ного пероксида водорода, повышая температуру реакционной смеси до 35–40°C. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 18 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали в виде азеотропной смеси с толуолом. Получено 0,706 г желтого масла, которое растворили в 30 мл метанола и кипятили с 0,6 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в течение 2 ч, после чего профильтровали через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученный после упаривания растворителя сырой продукт очищали методом препаративной хроматографии на нейтральном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюэнт: 5%-ный раствор метанола в хлороформе). Получено 0,287 г (82%) масла, из которого кристаллизацией выделено 0,119 г диола **8a**. T<sub>пл</sub> = 165–168°C.

**Транс-5,6-дигидрокси-3-фенилциклопента[d]изоксазолин **8a**.**

ИК спектр (KBr), см<sup>-1</sup>: 3385–3400, 1605, 1580, 1505, 905.

Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub> + CD<sub>3</sub>OD) δ, м. д.: 7,68 м (2H) + 7,44 м (3H, –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,92 дд (1H, H-12, J<sub>1</sub> = 10,5; J<sub>2</sub> = 2,5 Гц); 4,18 тд (1H, H-8, J<sub>1</sub> = 10,5 Гц; J<sub>2</sub> = 5,2 Гц); 4,01–4,12 м (2H, H-10; H-11); 2,42–2,57 м (1H, H-9<sup>A</sup>, J<sup>ем</sup> = 14 Гц J<sub>2</sub> = 9,5; J<sub>3</sub> = 5,5 Гц); 1,91–1,94 м (1H, H-9<sup>B</sup>, J<sup>ем</sup> = 14 Гц J = 5 Гц).

Спектр C<sup>13</sup> ЯМР (CDCl<sub>3</sub>+CD<sub>3</sub>OD) δ, м. д.: 160,6 (C=N); 130,6; 129,3; 129,1; 127,5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 91,3 (C-12); 83,5 (C-11); 76,8 (C-10); 49,3 (C-8); 36,8 (C-9).

**Транс-5,6-дигидрокси-3-этилциклопента[d]изоксазолин **8,9б**.**

ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3380–3410, 1600.

Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub> + CD<sub>3</sub>OD) δ, м. д. (J, Гц): 4,72 дд (1H, H-12, J<sub>1</sub> = 10; J<sub>2</sub> = 2 Гц); 3,87 м (1H, H-11); 3,67 м (1H, H-10); 2,39–2,53 м (1H, H-9<sup>A</sup>); 2,17–2,34 м (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,72–1,84 м (1H, H-9<sup>B</sup>); 1,18 т (3H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**Ацетилирование транс-диола **8a**.** К раствору 0,039 г (0,0017 моль) диола **8a** в 4 мл уксусного ангидрида добавили одну каплю концентрированной серной кислоты и смесь перемешивали при комнатной температуре. Затем реакционную смесь нейтрализовали насыщенным раствором соды, после чего экстрагировали эфиром. Органические слои сушили сульфатом магния. Отгонкой растворителя получили 0,032 г (59%) диацетата **10a**.

**Транс-5,6-диацетокси-3-фенилциклопента[d]изоксазолин **10a**.**

ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1745, 1610, 1585, 1555.

Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>) δ, м. д. (J, Гц): 7,65 м (2H) + 7,42 м т (3H, –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,36 с (1H, H-11); 5,04–5,10 м (2H, H-12, H-10); 4,28 тд (1H, H-8; J<sub>1</sub> = 9,5 Гц; J<sub>2</sub> = 3 Гц); 2,46–2,61 м (1H, H-9<sup>A</sup>, J<sup>ем</sup> = 14,5 Гц; J<sub>2</sub> = 9,5; J<sub>3</sub> = 5 Гц); 2,20 м (1H, H-9<sup>B</sup>, J<sup>ем</sup> = 14,5 Гц; J<sub>2</sub> = 3 Гц); 2,11с (3H; O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>); 1,92 с (3H; O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>).

Спектр C<sup>13</sup> ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ, м. д.: 170,0 + 169,2 (O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>); 158,8 (C=N); 130,2; 128,9; 28,3; 126,9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 88,6 (C-12); 81,6 (C-11); 76,3 (C-10); 50,4 (C-8); 34,8 (C-9); 20,85 + 20,80 (O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>).

**Окисление циклопент-5-ен[d]изоксазолина **1в** пероксидом водорода в уксусной кислоте.** 0,5027 г (0,0023 моль) изоксазолина **1в** растворили в 10 мл уксусной кислоты при комнатной температуре. К полученному раствору при перемешивании добавили 6,8 мл 54%-ного пероксида водорода. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Добавили Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и растворитель отогнали на роторном испарителе. Получено 0,685 г масла, которое, по данным аналитической ТСХ, представляло собой смесь диолов **8в**, **9в** и моноацетатов **4в–7в**, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>. Без разделения данную смесь подвергли исчерпывающему ацилированию уксусным ангидридом.

К 0,685 г полученного сырого продукта добавили 5 мл уксусного ангидрида и 2 капли концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 7 суток. Поскольку по данным ТСХ еще оставались исходные соединения, добавили еще 3 мл уксусного ангидрида и 2 капли серной кислоты и реакционную смесь перемешивали при температуре 30–40°C. Затем реакционную смесь нейтрализовали добавлением раствора NaHCO<sub>3</sub>, органические продукты экстрагировали эфиром (4×25 мл). Объединенные органические слои промыли раствором NaHCO<sub>3</sub>, затем насыщенным водным раствором NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель отогнали на роторном растворителе. Получили 0,471 г масла. В результате препаративной ТСХ (силикагель, 2% этанола в хлороформе) выделили 0,148 г моноацетатов **4в–7в** (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>) и 0,268 г (51,3% с учетом возврата исходных) диацетатов **10в**, **11в** в виде смеси стереоизомеров.

**Транс-5,6-диацетокси-3-(4-метоксифенил)циклопента[d]изоксазолин **10в**.**

ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 2955, 2936, 2842, 1740, 1610, 1517, 1372 см<sup>-1</sup>.

Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>) δ, м. д. (J, Гц): 8,57 д (2H, аром. H); 6,92 д (2H, аром. H); 5,37 с (1H, H-11); 5,06–5,09 м (1H, H-10); 5,04–5,09 д

(1H, H-12,  $J = 9,9$ ); 4,13–4,24 м (1H, H-8;  $J_1 = 9,8$  Гц;  $J_2 = 3,16$  Гц); 3,88 с (3H, ОСН<sub>3</sub>); 2,47–2,55 м (1H, H-9<sup>A</sup>,  $J^{\text{см}} = 14,9$  Гц;  $J_2 = 9,6$ ;  $J_3 = 5,4$  Гц); 2,36–2,44 м (1H, H-9<sup>B</sup>,  $J^{\text{см}} = 14,9$  Гц;  $J_2 = 9,7$ ;  $J_3 = 5,8$  Гц); 2,15 с (3H; ОССН<sub>3</sub>); 1,91 с (3H; ОССН<sub>3</sub>).

**Заключение.** Установлено, что окисление циклопентеноизоксазолинов под действием пероксида водорода в кислой среде приводит к образованию вицинальных диолов или диацетатов с **высоким общим выходом**.

Реакция протекала с высокой **хемоселективностью** по двойной связи С=С, не затрагивая двойную связь С=N изоксазолинового гетероцикла.

Гидроксильрование характеризуется высокой **стереоселективностью**, давая диолы с относительным **транс**-расположением ОН-групп.

Данный метод функционализации циклопентеноизоксазолинов отличается **удобством и простотой**, так как: а) позволяет осуществить несколько стадий без трудоемкого разделения изомерных продуктов; б) в методе используются очень дешевые и доступные реактивы.

Использование различных экспериментальных методик, обеспечивающих введение гидроксильных групп как в **транс**-, так и в **цис**-относительном расположении, обеспечивает подход к новым аналогам простагландинов, а также открывает широкие возможности изучения влияния положения и стереохимии кислородных функций на биологическую активность протаноидов.

Полученные соединения, с одной стороны, являются интермедиатами в полном синтезе азот- и кислородсодержащих протаноидов, с другой стороны, представляют интерес как потенциальные биологически активные соединения.

### Литература

1. Лахвич, Ф. А. Синтез конденсированных изоксазолинов на основе циклопентадиена / Ф. А. Лахвич, И. П. Антоневиц, Я. М. Каток // Доклады НАН Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 55–58.

2. Синтез оксиранилциклопентаноизоксазолинов / Ф. А. Лахвич [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2009. – Т. 53, № 1. – С. 74–78.

3. Антоневиц, И. П. Изучение реакции циклопентеноизоксазолинов с бромноватистой ки-

слотой / И. П. Антоневиц, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 12–16.

4. Антоневиц, И. П. Изучение перманганатного окисления циклопентеноизоксазолинов / И. П. Антоневиц, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 14–18.

5. Антоневиц, И. П. Взаимодействие оксиранилциклопентаноизоксазолинов с бромистоводородной кислотой / И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 10–13.

6. Антоневиц, И. П. Взаимодействие 3-фенилциклопентеноизоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова. // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.

7. Антоневиц, И. П. Восстановительное расщепление 5-бром-6-гидроксициклопентаноизоксазолинов / И. П. Антоневиц, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 17–22.

8. Антоневиц, И. П. Каталитическое гидрирование ряда 3-арил- и 3-алкилциклопентеноизоксазолинов / И. П. Антоневиц, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 18–22.

9. Антоневиц, И. П. Изучение реакции 1,4-присоединения нитрометана к 4-метоксифенил (циклопент-1-енил)метанону / И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 14–18.

10. Антоневиц, И. П. Взаимодействие (4-метоксифенил)-[(2-нитрометил)-циклопент-1-енил]-метанона с терминальными алкинами / И. П. Антоневиц, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 12–16.

11. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. – 5-th ed. – Oxford: Butterworth – Heinemann, 2003. – 609 с.

Поступила 01.03.2013



УДК 658.6

**Н. И. Заяц**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); **Ю. Н. Хрол**, ассистент (БГТУ)**СТАТИСТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ**

В статье дан обзор статистических методов управления процессами и возможностей их использования для решения проблем качества выпускаемой продукции. Дана характеристика изменчивости технологического процесса и ее влияния на качество выпускаемой продукции, описаны случаи, требующие вмешательства в технологический процесс. Рассмотрены различные виды контрольных карт Шухарта: простые контрольные карты по количественному и альтернативному признакам, с предупреждающими границами, кумулятивных сумм, экспоненциально взвешенных скользящих средних. Помимо одномерных контрольных карт, в статье рассмотрены многомерные контрольные карты Хоттеллинга и кумулятивных сумм, которые находят применение для контроля многопараметрического технологического процесса. Описаны области использования различных видов контрольных карт.

The review of process statistical management methods and possibility of their use for the decision of problems of produced products quality is resulted in the article. The characteristic of technological process changeability and its influence on the produced products quality is given too; the cases demanding intervention in technological process are described there. Various types of Shuhart's control cards are considered: simple control cards of quantitative and alternative signs, cards with warning borders, the cumulative sums cards, exponentially weighted sliding averages cards. Besides one-dimensional control cards, multidimensional Hotelling's control cards and the cumulative sums cards which find application for the control of multiple-parameter technological process are considered in article. Areas of use of various types of control cards are described too.

**Введение.** В основе решения проблемы обеспечения качества продукции лежит повышение технического и организационного уровней процесса производства на базе широкого внедрения современных прогрессивных технологий, технологического оборудования, форм организации производства, а также широкого использования международных стандартов ИСО серии 9000.

В стандартах ИСО серии 9000 сделан упор на процессный подход в управлении качеством и на использование статистических методов для принятия обоснованных решений на всех этапах жизненного цикла продукции. В соответствии с требованиями стандарта организация должна планировать и применять процессы мониторинга, измерения, анализа и улучшения, необходимые для демонстрации соответствия процессов, непрерывного повышения результативности системы менеджмента качества и др., используя надлежащие методы, в том числе и статистические.

Делая акцент на измерении, анализе и непрерывном совершенствовании функционирования процессов, стандарт ИСО 9000 побуждает организации использовать методы статистического управления процессами. Это обусловлено тем, что зарубежный опыт, накопленный на протяжении многих десятилетий, показал высокую эффективность статистических методов для решения проблем в сфере промышленного производства, обслуживания и других областях.

Успех и востребованность статистических методов управления процессами объясняется, в первую очередь, экономическими причинами. Так, уже в первых публикациях, относящихся к 40-м гг. прошлого столетия, сообщается о многократном снижении уровня брака и денежных потерь при использовании статистических методов. Например, использование статистических методов компанией Motorola позволило снизить более чем в 2 раза количество брака и финансовые потери на сборочном заводе; на российском предприятии «Инструм-Рэнд» внедрение статистических методов позволило за полгода снизить уровень дефектности с 8000 до 500 ppm [1].

Однако статистические методы пока не находят широкого применения как на предприятиях Республики Беларусь, так и на российских предприятиях. Российские ученые видят тому ряд причин:

- незнание первыми лицами современного подхода к улучшению процессов (а иногда и просто нежелание заниматься улучшениями)

- кажущаяся сложность статистических методов управления процессами, ведущая к априорному их отторжению;

- неосведомленность персонала в области методов статистического управления процессами, что не позволяет грамотно применять их на практике и правильно интерпретировать полученные результаты;

- наличие большого числа публикаций, перегруженных сложными математическими

выкладками, что делает их труднодоступными для понимания инженерами-практиками [1].

**Основная часть. Статистическое управление процессами** (СУП, или *SPC (Statistical Process Control)*) представляет собой методологию постоянного совершенствования процессов, основанную на статистическом мышлении и теории вариабельности, использующую простые и эффективные методы анализа и решения проблем [2]. К таким простым и эффективным методам относятся широко применяемые семь традиционных методов статистического управления процессами (так называемые «простые инструменты» качества), а именно: контрольные листки, диаграммы Парето, причинно-следственные диаграммы (диаграммы Исикавы), гистограммы, стратификация (расслоение), диаграммы рассеивания, контрольные карты.

В настоящее время эти методы, получив дальнейшее развитие, стандартизированы и рекомендуются для использования в работе по повышению качества для выявления и анализа возникающих и существующих проблем (рис. 1) [3].

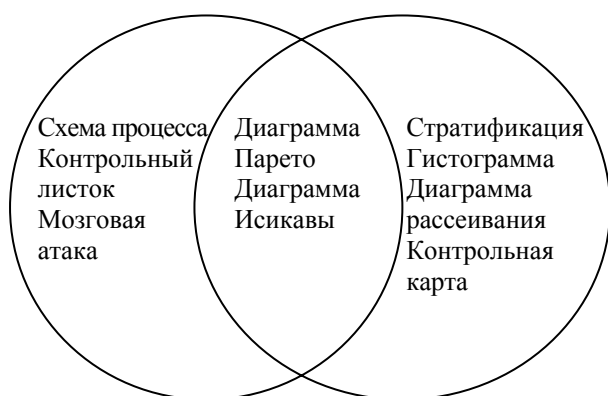


Рис. 1. Область применения «инструментов» качества:

1 – выявление проблемы; 2 – анализ проблемы

Из перечисленных выше статистических методов практическим инструментом для решения вопроса о необходимости вмешательства в технологический процесс являются контрольные карты, которые впервые были предложены У. Шухартом в 1924 г.

В теории контрольных карт рассматривают два вида причин изменчивости технологического процесса. Одна группа причин связана с особенностями данного процесса: износ инструмента, разладка станка, изменение качества комплектующих, отклонение от технологического процесса и др., – это случайные причины, которые могут быть устранены при настройке (регулировке) процесса. Другая группа причин – обычные, случайные причины вариабельности

процесса из-за действия различных случайных причин.

Постоянное совершенствование процесса состоит в том, чтобы уменьшить влияние случайных причин и исключить неслучайные.

Контрольные карты Шухарта позволяют выявить наличие неслучайных причин вариабельности процесса. Контрольные карты (control chart) (КК) представляют собой графическое отображение динамики технологического процесса, позволяющее обнаружить проблему в момент ее появления в реальном времени. На контрольных картах по оси абсцисс располагают номер или время измерения, а по оси ординат – статистику, рассчитанную по результатам контроля периодических выборок ( $\bar{X}$ ,  $S$ ,  $R$ ,  $Me$  и др.), выход которой за границы регулирования свидетельствует о выходе технологического процесса из статистически управляемого состояния (рис. 2). Нижние и верхние контрольные пределы (НКП и ВКП соответственно) на КК проводят на расстоянии трех стандартных отклонений ( $\pm 3\sigma$ ). В этом случае для процесса, находящегося в стабильном состоянии и подчиняющегося нормальному закону, 99,73% всех измеренных значений параметра будут находиться в рамках контрольных пределов. Границы  $\pm 3\sigma$  – это границы собственной изменчивости, обусловленной действием случайных причин, которые устанавливают по предварительным результатам исследований технологического процесса [4]

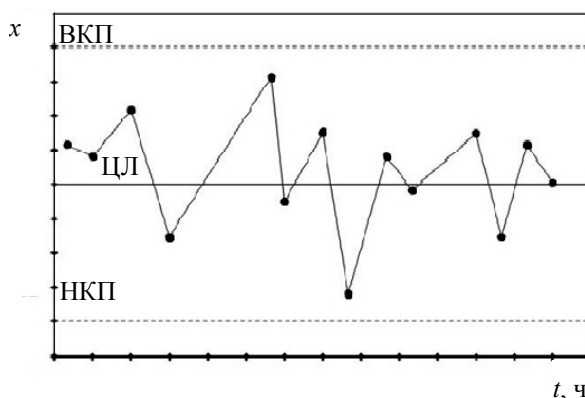


Рис. 2. Общий вид контрольной карты

Очевидно, что технологический процесс будет пригодным для удовлетворения требований потребителя, если он, во-первых, находится в статистически управляемом состоянии (т. е. в пределах  $\pm 3\sigma$ ) и, во-вторых, присущая процессу собственная изменчивость будет менее установленного технического допуска на точность изготовления.

Непрерывный анализ контрольных карт Шухарта позволяет отслеживать состояние

технологического процесса. При этом любой процесс может находиться в одном из следующих четырех состояний.

1. Идеальное состояние (процесс полностью статистически управляем; вся продукция соответствует установленным допускам; естественная изменчивость процесса меньше установленных допустимых пределов).

2. Пороговое состояние (процесс управляем в достаточной степени, но при этом производится некоторое количество брака). Для прекращения выпуска брака надо либо увеличить допуск, согласовав это с потребителем, либо уменьшить изменчивость, усовершенствовав сам процесс.

3. Состояние процесса «на грани хаоса» (процесс статистически не управляем: даже если вся продукция на 100% удовлетворяет условиям допуска, процесс в любой момент может выйти из-под контроля).

4. Состояние «хаоса» (процесс неуправляем и производится бракованная продукция).

Если процесс демонстрирует управляемую изменчивость, которая обеспечивает соответствие изготавливаемой продукции установленным требованиям, т. е. процесс стабилен и воспроизводим, то нет необходимости вмешиваться в его ход. Однако если изменчивость процесса, находящегося в управляемом состоянии, не обеспечивает соответствие продукции требованиям, т. е. процесс стабилен, но не воспроизводим, то изменчивость процесса можно снизить, только изменяя сам процесс.

Если же процесс демонстрирует неуправляемую вариацию, т. е. он нестабилен, надо выявить и исключить особую причину изменчивости, т. е. требуется локальное вмешательство в ход процесса.

К настоящему времени разработан ряд различных типов контрольных карт [5]. Для эффективного диагностирования и улучшения контролируемого процесса (показателя) рекомендуется выбрать соответствующие этому процессу контрольные карты. В зависимости от вида контроля контрольные карты делятся на две группы: по количественному и качественному (альтернативному) признакам.

По количественному (измеренному) признаку используют следующие виды контрольных карт: средних арифметических ( $\bar{X}$ ); медиан ( $Me$ ); индивидуальных значений ( $X$ ); размахов ( $R$ ); среднеквадратичных (стандартных) отклонений ( $S$ ); скользящих размахов ( $R_n$ ) [6]. Причем первые три типа карт следят за положением центра, а остальные – за рассеиванием исследуемого параметра. Чаще используют двойные контрольные карты, которые предусматривают одновременный контроль за этими

двумя параметрами. В настоящее время наибольшее распространение среди двойных контрольных карт по количественному признаку получили следующие сочетания контрольных карт: средних значений и размахов; медиан и размахов; индивидуальных значений и скользящего размаха [6].

В результате контроля по альтернативному признаку определяют количество несоответствующих установленным требованиям единиц или несоответствий в выборках и строят следующие контрольные карты: числа несоответствующих единиц (пр), доли несоответствующих единиц (р), числа несоответствий (с) и числа несоответствий на одну единицу (u).

Помимо перечисленных простых карт Шухарта в настоящее время используют более сложные и чувствительные к разладке процесса типы контрольных карт: с предупреждающими границами, кумулятивных сумм.

Контрольные карты с предупреждающими границами представляют собой контрольные карты, на которых помимо границ регулирования есть предупреждающие границы (как правило, составляют  $\pm 2\sigma$ ). Процесс считается статистически неуправляемым как при выходе значений статистики за контрольные границы, так и при попадании подряд нескольких значений между контрольными и предупреждающими границами.

Контрольные карты кумулятивных сумм основаны на методах последовательного анализа. Их используют для выявления наличия малого смещения (сдвига) процесса. В качестве контролируемой статистики используется сумма отклонений среднего значения от целевого, т. е.  $\sum(X - \mu_0)$ . Для интерпретации контрольных карт кумулятивных сумм используют два способа: графический – V-маски и численный – интервалов принятия решений (схема Пейджа) [7].

Для обнаружения малых постоянных смещений процесса наряду с контрольными картами кумулятивных сумм используют контрольные карты экспоненциально взвешенных скользящих средних, базирующихся на экспоненциальном сглаживании [7].

Все перечисленные карты являются одномерными, т. е. представляют собой карты единичного признака качества.

Однако качество продукции часто характеризуется несколькими показателями. В связи с этим более полную информацию о стабильности технологического процесса можно получить с использованием многомерных методов статистического управления процессами MSPC (*Multivariate Statistical Process Control*).

В случае, если контролируемые показатели некоррелированы, эффективным является совокупное использование одномерных карт Шухарта.

Если же показатели качества коррелированы, то использование карт Шухарта не может дать объективную оценку состояния технологического процесса. Для этих целей предложено использование карт Шухарта на главных компонентах или многомерных контрольных карт Хоттеллинга [7].

Многомерная контрольная карта Хоттеллинга, по существу, та же контрольная карта Шухарта, в которой в качестве контролируемой величины используется обобщенная статистика Хоттеллинга  $T^2$ :

$$T^2 = n(\bar{X}_t - \mu_0)S^{-1}(\bar{X}_t - \mu_0),$$

где  $n$  – объем выборки;  $\bar{X}_t$  – вектор средних в мгновенных выборках;  $\mu_0$  – вектор целевых средних;  $S$  – выборочная оценка ковариационной матрицы.

Существенно повысить (на 10–23%) чувствительность контроля к нарушениям процесса позволяют контрольные карты Хоттеллинга с предупреждающими границами [7].

Для оценки качества много-параметрического технологического процесса предложены несколько вариантов обобщения кумулятивных карт. В частности, В. Вуданом и М. Нкубе было предложено использование для контроля  $r$  показателей качества соответствующие количества одномерных карт кумулятивных сумм по каждому показателю [8].

Две кумулятивные многомерные процедуры предложены С. Крозером. В COT схеме (CUSUM of T) для каждого наблюдения определяется  $T$ -статистика (квадратный корень из статистики Хоттеллинга  $T^2$ ) и строится накопленная сумма этих статистик.

Более эффективной оказалась схема, при которой вначале определяются кумулятивные суммы по каждому из  $r$  показателей качества, а затем по ним строится  $T$ -статистика [9].

**Заключение.** Таким образом, в настоящее время разработано достаточно статистических инструментов для анализа и регулирования как однопараметрических, так и многопараметрических процессов, позволяющих осуществить

оптимальный выбор в соответствии с конкретными условиями технологического процесса для обеспечения максимальной эффективности обнаружения предполагаемых нарушений процесса.

## Литература

1. Проблемы применения методов статистического управления процессами на отечественных предприятиях / Ю. П. Адлер [и др.] // Методы менеджмента качества. – 2009. – № 8. – С. 36–40.
2. Сиро, С. Практическое руководство по управлению качеством / С. Сиро; под ред. В. И. Гостева. – М.: Машиностроение, 1980. – 216 с.
3. Шоттмиллер, Дж. Статистическое управление процессами – эволюция и новое столетие / Дж. Шоттмиллер // Методы менеджмента качества. – 2004. – № 5. – С. 36–43.
4. Управление качеством. Методы статистического управления процессами: СТБ 1505–2004. – Введ. 01.05.2005. – Минск: Госстандарт: Белор. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2005. – 44 с.
5. Адлер, Ю. П. Работа с контрольными картами Шухарта / Ю. П. Адлер, В. Л. Шпер // Методы менеджмента качества. – 2004. – № 3. – С. 42–48.
6. Кузьмин, А. М. Контрольные карты / А. М. Кузьмин // Методы менеджмента качества. – 2006. – № 4. – С. 25–27.
7. Клячкин, В. Н. Модели и методы многомерного статистического контроля технологического процесса: дис. ... д-ра. техн. наук: 05.13.18 / В. Н. Клячкин. – Ульяновск, 2003. – 284 с.
8. Woodall, W. H. Multivariate CUSUM quality-control procedures / W. H. Woodall, M. M. Ncube // Technometrics. – 1985. – Vol. 27 (3). – P. 285–292.
9. Crosier, S. V. Multivariate generalizations of cumulative weighted moving average charts / S. V. Crosier // Technometrics. – 1987. – Vol. 29. – P. 2671–2686.

Поступила 01.03.2013

УДК 678.2:614.841.41

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

### РАЗРАБОТКА ПОЛИАМИДНОЙ ТРУДНОВОСПЛАМЕНЯЕМОЙ КОМПОЗИЦИИ С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ

Статья описывает влияние снижения содержания комбинированного антипирена (триазин и красный фосфор) и функционализированного олефинового сополимера на эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полиамида-6, а также их технологичность при переработке методом экструзии. Оптимальная по составу и конечным свойствам полиамидная композиция предлагается для использования в производстве гофрированных трубок электрических жгутов.

Article describes influence of reduction of complex flame-retardant (triazine and red phosphorus) and grafted olefin copolymer on performance characteristics of polymeric compositions based on polyamide-6, and also on their extrusion processability. Optimum on structure and final properties polyamide composition is offered for use in manufacture of corrugated tubes for electric harness.

**Введение.** Инженерные пластики и композиции специального назначения на их основе получили широкое применение среди полимеров в современной промышленности благодаря присущему им комплексу механических и эксплуатационных свойств: легкость, высокая удельная прочность, стойкость к агрессивным средам, диэлектрические и прочие свойства. Для использования в некоторых отраслях промышленности (машиностроение, строительная и электротехническая отрасли и др.), где применение полимеров ограничено по причине их горючести, разрабатывается целый спектр трудно воспламеняемых композиций.

К примеру, для производства гофрированных трубок условным диаметром 7,5–17 мм в УП «Вектор» (г. Щучин) используются трудно воспламеняемые полиамидные композиции. Трубки применяются для укладки электрических жгутов в транспортных средствах. В ходе расширенных производственных испытаний ранее разработанной и апробированной экструзионной композиции [1] переработчик определил необходимость улучшения технологичности полиамидной композиции за счет снижения количества осаждающихся на поверхности формирующих органов экструзионной установки компонентов антипирена. Изготовленные из улучшенной композиции трубки должны обладать трудно воспламеняемыми свойствами и достаточной гибкостью.

Склонность к самопроизвольному затуханию после удаления небольшого источника пламени (спичка, окурок, зажигалка) зависит от характера распространения пламени по поверхности полимера. Общая схема распространения пламени представлена на рис. 1 [2].

Диффузионное пламя продвигается по поверхности деструктирующего полимера. Температура поверхности полимера (500°C) ниже, чем температура диффузионного пламени и

температура на границе пламени, где протекает реакция с кислородом (1200°C).

На поверхность распространения пламени также воздействует теплота, выделившаяся при сгорании полимера. Увеличение количества тепла, образующегося при горении полимера, приводит к возрастанию количества тепла, выделяющегося в область пламени; таким образом поддерживается цикл горения. Одновременно с быстропротекающими газофазными реакциями имеют место более медленные: дымо-, саже- и коксообразование.

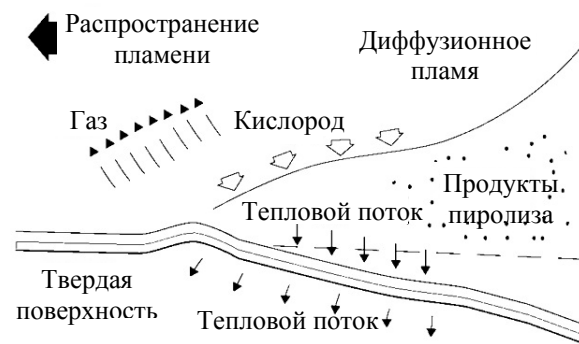


Рис. 1. Схема распространения пламени

К основным полимерным добавкам для снижения горючести относятся галоген-, фосфор-, азотсодержащие антипирены, а также целый ряд неорганических солей окислов и гидроокисей. Главным их свойством является эффективность ингибирования газофазных процессов горения или твердофазное коксообразование, приводящее к формированию защитного карбонизованного слоя, который является прекрасным термодиффузионным барьером.

Одним из наиболее распространенных негалогенсодержащих антипиренов для неармированных алифатических полиамидов является

меламин и его производные (цианурат меламина, димеламинфосфат, меламинпирофосфат). Механизм действия [3] меламинсодержащих 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.

Меламин и его соли индуцируют разрыв Н-С(О) связей в полиамиде-6, вследствие чего возрастает роль сшивания и карбонизации полимера. Некоторая часть меламина остается в конденсированной фазе, постепенно превращаясь в производные меламина и мелона при нагревании.

Довольно необычный механизм разрыва  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-C}(\text{O})$  связей в макромолекуле полиамида был предложен для композиций, содержащих меламин [4] (рис. 2).

Образующиеся в процессе первичного разрыва цепи изоциануратные концевые фрагменты могут подвергаться димеризации с образованием карбодиимида либо тримеризации, приводящей к *N*-алкилизотиоцианурату. В результате этих вторичных процессов растет термостойкость твердофазного кокса.

Известно применение фосфорсодержащих соединений в качестве интумесцентных добавок, а также красного фосфора, который является эффективным антипиреном для полиамидов. Красный фосфор при нагревании в инертной атмосфере взаимодействует с полиамидом с образованием фосфорных эфиров. В то же время обнаружено, что в ходе термического разложения в композиции полиамида с красным фосфором образуется большее количество свободных радикалов, чем в чистом полиамиде. Более того, время жизни этих радикалов значительно больше, чем в чистом ПА-6, что указывает на различную их реакционную способность и химическую природу. В результате предложено два возможных пути взаимодейст-

вия красного фосфора с полиамидом: радикальный механизм взаимодействия, в соответствии с которым радикалы, образующиеся при разрыве полимерных цепей красного фосфора, взаимодействуют с амидными группами полиамида, давая фосфорные эфиры, и второй – путем взаимодействия фосфора с адсорбированной и выделяющейся в ходе термолитического разложения полиамида водой, давая фосфористые кислоты и фосфин, которые, в свою очередь, взаимодействуют с полиамидом.

**Основная часть.** Целью данной работы является улучшение технологичности ранее апробированной УП «Вектор» полиамидной композиции. Выделяющийся в виде белого порошка при переработке компонент антипирена представляет собой твердые частицы меламина. В ходе термогравиметрических исследований триазиновых соединений [3] установлено, что потеря массы (возгонка) меламина начинается уже при температурах 240–250°C. В технологическом процессе производства гофрированных труб применяется одношнековый экструдер без зоны дегазации с удлиненным необогреваемым дорном. Установленные температуры по зонам экструдера: 220; 230; 240; 235°C. На полимерный расплав дополнительно воздействует напряжение сдвига, возникающее в зазоре между шнеком и материальным цилиндром, что приводит к локальным разогревам расплава и наполнителей. Это вызывает возгонку меламина с его последующим осаждением в виде белого порошка на формирующей оснастке экструзионной установки (дорн, траки).

Вероятным путем снижения количества выделяющегося порошка является снижение содержания как антипирена, так и эластифицирующего модификатора (малеинизированный сополимер этилен-1-октена) в композиции.

В качестве замедлителя горения используется антипирен «АП6-1», представляющий собой смесь 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (76 мас. %) и красного фосфора (24 мас. %).

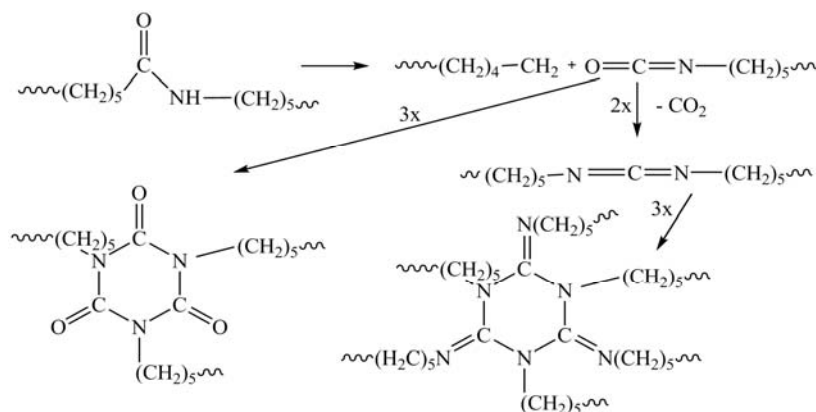


Рис. 2. Механизм термодеструкции композиции полиамида-6 и меламина

Использование комбинации таких антипиренов, как меламина и красный фосфор, позволяет внести изменения в механизм распространения пламени (рис. 1) за счет:

- снижения концентрации горючих продуктов горения в газовой фазе;
- образования термодиффузионного барьера на поверхности горящего полимера.

Для производства полимерных композиций был использован полиамид-6 с характеристиками, представленными в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристики базового ПА-6

Показатель	Значение
ПТР (230°C; 2,16 кгс), г/10мин	5,5
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	не разрушается
Предел прочности при растяжении, МПа	79
Относительное удлинение при разрыве, %	101

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 – 400 мин<sup>-1</sup>, температура по зонам экструдера – 255–275°C.

В табл. 2 представлен массовый состав композиций.

Таблица 2  
Массовый состав композиций, %

Компонент	Ранее апробированная композиция	Образец	
		№ 1	№ 2
Полиамид-6	61,5	88,0	78,0
Антипирен «АП6-1»	20,0	2,0	10,0
Сополимер этилен-1-октена	17,0	8,0	10,0
30%-ный концентрат углерода технического	1,5	2,0	2,0

Горючесть и эксплуатационные свойства полиамидных композиций определялись согласно стандартным методикам:

- категория стойкости к горению;
- показатель текучести расплава;
- ударная вязкость по Шарпи, в том числе при отрицательных температурах;
- предел прочности и модуль упругости при растяжении, удлинение при разрыве.

Определение показателя текучести расплава (ПТР) позволит определить реологические свойства композиций и сравнить перерабатывающую способность новых композиций

и ранее апробированной (ПТР = 14,9 г/10мин при температуре 275°C и нагрузке 2,16 кгс).

Результаты определения ПТР экструзионных композиций (образцы № 1 и 2) и базового полиамида-6 представлены на рис. 3.

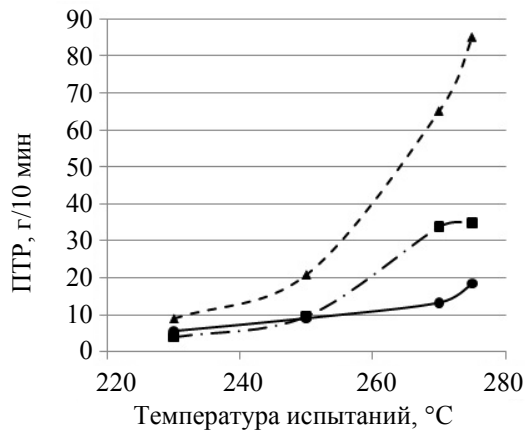


Рис. 3. Зависимость ПТР полиамидных композиций и ПА-6 от температуры:

● – ПА-6; ▲ – образец № 1; ■ – образец № 2

Триазинные соединения инициируют реакцию деструкции полиамида-6, что приводит к снижению молекулярной массы и повышению текучести. Уменьшение содержания функционализированного олефинового сополимера и антипирена до соотношения 1 к 4 не позволяет нивелировать негативное влияние антипирена на реологические свойства полиамида-6. Снижение содержания сополимера от 10 до 2 мас. % повышает ПТР композиции в 2,5 раза. На основании полученных данных можно предположить, что образец № 1 не пригоден для переработки в гофрированные трубки. Образец № 2 характеризуется менее экстремальной зависимостью ПТР от температуры, более высокой термической стабильностью расплава.

Результаты физико-механических испытаний полученных полиамидных композиций приведены в табл. 3.

Ангидридные группы функционализованного сополимера реагируют с концевыми аминогруппами полиамида-6 в процессе смешения в расплаве и образуется сополимер. За счет физического и химического взаимодействия промежуточного слоя с фазами ПА-6 и сополимера их совместимость, а следовательно, и эластичность всей композиции значительно повышается. Содержание олефинового сополимера в количестве 10 мас. % и антипирена в количестве 10 мас. % позволяет снизить негативное влияние агломерации частичек антипирена на ударную вязкость полиамидной композиции.

**Физико-механические свойства и горючесть полиамидных композиций**

Наименование показателя	Ранее апробированная композиция	Образец № 1	Образец № 2
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м <sup>2</sup>			
– при +23°C	71	48	66
– при -40°C*	95	23	74
– при -60°C*	93	13	73
Прочность при растяжении, МПа	45	75	56
Относительное удлинение при разрыве, %	13	5	7
Модуль упругости при растяжении, МПа	2312	3850	2551
Категория стойкости к горению	ПВ-2	ПВ-2	ПВ-2
Суммарное время горения пяти образцов, с	71	114	158

\* Испытания при отрицательных температурах проводились на образцах, кондиционированных в условиях температуры +23°C и влажности 70% в течение 2 недель.

Степень жесткости образца № 2 сравнима с ранее апробированной рецептурой, что подтверждается значениями ударной вязкости и модуля упругости: 66 и 71 кДж/м<sup>2</sup> и 2551 и 2312 МПа соответственно. Общее время горения составило 158 с, что в два раза больше, чем при испытаниях ранее апробированной композиции. Образец № 2 имеет категорию стойкости к горению ПВ-2, т. е. характеризуется самопроизвольным затуханием после удаления источника пламени.

**Заключение.** С уменьшением содержания более горючего, чем ПА-6, олефинового сополимера оказывается возможным снизить и количество антипирена, что приводит:

- к снижению негативного влияния меламина на пластичность конечной полиамидной композиции (гибкость трубок);
- к снижению выделения паров меламина при переработке (технологичность композиции).

В УП «Вектор» проведены первоначальные производственные испытания полиамидной композиции (образец № 2), выпущенной на предприятии ПТК «Химволокно» (г. Гродно). В ходе переработки отмечено снижение количества осаждающегося антипирена. По результатам испытаний готовая трубка соответствует установленным требованиям в части гибкости и внешнего вида, однако не все из испытанных образцов затухают после удаления источника пламени. Применение полимерных модифика-

торов, позволяющее снизить содержание горючей полиолефиновой фракции при сохранении гибкости трубки, является перспективным направлением. УП «Вектор» заинтересован в продолжении совместного сотрудничества по разработке полиамидной экструзионной композиции.

**Литература**

1. Костюченко, М. А. Исследование влияния комбинированных антипиренов «фосфор + триазин» на горючесть и эксплуатационные свойства экструзионных полиамидов / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 40–43.
2. Horrocks, A. R. Fire Retardant Materials / A. R. Horrocks, D. Price. – Abington: Woodhead Publishing Ltd, 2001. – 429 p.
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. Levchik, S. V. Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II – polyamide 6 / S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino // Polymer Degradation and Stability. – 1992. – Vol. 36. – P. 229–237.

Поступила 01.03.2013



УДК 678.046.9

**В. В. Мяделец**, аспирант (БГТУ);  
**А. В. Касперович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**В. Н. Фарафонов**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

### ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Для обеспечения рационального использования отходов производства резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильного каучука изучена возможность применения в качестве модифицирующих агентов кремнийсодержащих соединений Perkasil и силана. Исследованы основные технологические и эксплуатационные характеристики эластомерных композиций, наполненных немодифицированным и модифицированным измельченным вулканизатом. Показано, что поверхностная модификация измельченного вулканизата на основе БНКС-18 А при помощи кремнийсодержащих соединений позволяет получить удовлетворительные свойства резин даже при высоком содержании модифицированных отходов в эластомерной композиции.

The possibility of application of siliceous compounds: Perkasil and silan, as modification agents is studied for support of rational using of rubbertechnical articles production wastes based on butadienenitrile rubber. The main technological and exploitation characteristics of elastomeric compositions filed by untreated and treated ground vulcanizate are researched. It's shown that surface modification of ground vulcanizate based on BNKS-18 A by siliceous compounds allows get satisfactory properties of rudders even with the high contamination of modified wastes in elastomeric composition.

**Введение.** Выпуск резинотехнических изделий (РТИ) способствует образованию большого количества отходов, использование которых в дисперсном виде позволит вернуть их в производство. При этом следует отметить, что использование отходов в таком состоянии в рецептуре аналогичных эластомерных композиций позволяет получить вулканизаты, не уступающие по прочностным свойствам исходным резинам [1].

Добавление в резиновые смеси измельченного вулканизата (ИВ) приводит к повышению эффективности производства РТИ за счет улучшения экологичности, снижения себестоимости продукции, экономии основного сырья.

Известно [2], что увеличение содержания измельченного вулканизата в каждой рецептуре возможно лишь до тех пределов, при достижении которых технические свойства эластомерной композиции соответствуют нормируемым значениям. В связи с этим ведется постоянный поиск рецептурных и технологических приемов, позволяющих увеличить дозировку измельченного вулканизата в эластомерных композициях при сохранении высоких физико-механических показателей.

Для достижения этой цели проводится много работ в области механохимической обработки ИВ. Механические свойства композитов, полученных с применением модифицированной измельченного вулканизата, превосходят свойства аналогичного материала, содержащего необработанные частицы измельченного вулканизата. Повышенная адгезия модифицированного ИВ к

полимерам позволяет значительно увеличить его содержание в полимерных смесях [1]. Известно [3, 4], что введение модифицированной измельченного вулканизата в матрицу в количестве 20 мас. % позволяет получать резины с удовлетворительным комплексом свойств. Однако в случае каждой конкретной эластомерной композиции необходимо установление оптимальных дозировок измельченного вулканизата, а также режимов его модификации.

Одним из направлений в разработке режимов модификации измельченного вулканизата является применение его механоактивации, которое позволяет предотвратить агломерацию частиц, увеличить поверхностную активность, а также более равномерно распределить частицы измельченного вулканизата в эластомерной матрице [4].

Кроме того, проводятся работы по химической модификации поверхности ИВ. Для обеспечения улучшенного взаимодействия между эластомерной матрицей и измельченным вулканизатом в качестве модифицирующих агентов используют пластификаторы, нитрозосодержащие соединения и др. [5].

**Основная часть.** Цель данной работы – исследовать возможность применения для поверхностной модификации измельченного вулканизата кремнийсодержащих соединений Perkasil и силана.

Для достижения поставленной цели были проведены испытания по определению вулканизационных характеристик, основных физико-механических и эксплуатационных показателей исследуемых эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования были использованы резиновая смесь на основе БНКС-18 А и измельченный вулканизат (ИВ) на основе этой эластомерной композиции. ИВ был получен на дробильных вальцах и предварительно перед смешением прошел механохимическую активацию путем измельчения в планетарной мельнице «Pulverisette 6» фирмы «FRITCH» совместно с кремнийорганическими соединениями Perkasil и силаном в двух комбинациях:

- 1) ИВ + Perkasil;
- 2) ИВ + Perkasil + силан.

Perkasil относится к классу осажденных аморфных силикатов. Данный ингредиент способствует улучшению износостойкости изделий и прочности на растяжение, придает габаритную стабильность и высокую стойкость к абразии, порезам и трещинам, а также улучшает адгезию резины к металлу и резины к тканым основам, применяется в обувной промышленности и изготовлении резиновых изделий промышленного назначения [5].

Применение силана обусловлено его способностью выполнять функции агента сочетания. Кремнийорганические агенты сочетания успешно используются для улучшения физических свойств ряда неорганических наполнителей, включая силикат кальция, каолины, слюду, кремнекислоту и тальк. Реакция между бифункциональными органосиланами и частицей кремнекислоты или силиката происходит посредством взаимодействия гидрофобной алкоксигруппы силана и силанольной группы на поверхности кремнекислоты или силиката, за которой следует реакция серосодержащей функциональной группы силана с олефиновой группой эластомера с образованием ковалентно связанной структуры [6].

Приемлемый режим механоактивации был выбран на основании литературных данных [4]. Измельчение проводилось в течение 3 мин при

комнатной температуре, частоте вращения вала –  $400 \text{ мин}^{-1}$ , числе шаров – 5, размере шаров – 20 мм. Частицы полученного ИВ имели размер не более 0,5 мм. Модифицированный таким образом ИВ вводили в эластомерную композицию в различных дозировках (10, 30 и 50 мас. ч.). В качестве образцов сравнения использовали резиновые смеси, не содержащие ИВ, а также смеси с измельченным вулканизатом, не подвергнутым модификации.

Начальным этапом исследований было определение основных параметров кинетики изотермической вулканизации. Результаты исследований представлены в табл. 1. Из полученных данных видно, что для эластомерных композиций, наполненных немодифицированным измельченным вулканизатом, а также ИВ, модифицированным Perkasil, с увеличением дозировки уменьшается время достижения степени оптимальной вулканизации в сравнении с исходной резиновой смесью. Так, для композиций, которые содержат немодифицированный ИВ, максимальное уменьшение данного показателя составляет 18,6% при дозировке 50 мас. ч., а для композиций с ИВ, модифицированным Perkasil при дозировке 50 мас. ч. – 28,5%. Время достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей, которые содержат измельченный вулканизат, промодифицированный Perkasil и силаном, при его дозировках 10 и 30 мас. ч. остается на уровне исходной резиновой смеси, а при 50 мас. ч. увеличивается с 8,48 до 11,71 дН · м.

Следовательно, можно предположить, что модификация комбинацией Perkasil и силана позволяет получать дополнительные сшивки, которые не могут образовываться между эластомерной матрицей и немодифицированным ИВ, а также измельченным вулканизатом, подвергнутым модификации только Perkasil.

Таблица 1

Результаты испытания резиновых смесей на кинетику вулканизации

Показатель	Без добавки	Дозировка измельченного вулканизата, мас. ч.								
		Немодифицированный ИВ			Perkasil			Perkasil + силан		
		10	30	50	10	30	50	10	30	50
$M_{\min}$	5,82	8,40	11,79	15,4	8,81	12,92	17,53	10,19	12,08	18,59
$M_{\max}$	52,92	53,49	52,92	53,08	54,83	55,59	54,79	59,23	55,65	61,34
$\tau_{50}$	5,95	5,26	4,74	4,12	5,35	4,34	3,96	5,15	4,71	4,09
$\tau_{90}$	8,48	7,98	7,55	6,9	7,85	6,60	6,06	8,24	8,88	11,71
$\tau_{\max}$	5,93	5,15	4,56	3,96	5,31	4,27	3,87	5,02	4,50	3,73
$R_S$	13,06	12,30	11,95	12,00	12,89	13,28	12,60	13,41	12,36	12,25

Примечание.  $M_{\min}$  – минимальный крутящий момент, дН · м;  $M_{\max}$  – максимальный крутящий момент, дН · м;  $\tau_{50}$  – время достижения заданной степени вулканизации, мин;  $\tau_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;  $\tau_{\max}$  – время достижения максимальной скорости вулканизации, мин;  $R_S$  – скорость вулканизации, дН · м/мин

На следующем этапе были определены основные физико-механические параметры эластомерных композиций, а также стойкость резин к тепловому старению (табл. 2). Установлено, что введение измельченного вулканизата во всех исследуемых дозировках в резиновые смеси на основе БНКС-18 А приводит к уменьшению условной прочности при растяжении на 19–36%, а относительного удлинения при разрыве – на 31–47%.

При этом для эластомерных композиций, содержащих немодифицированный измельченный вулканизат, а также резиновую крошку, модифицированную Perkasil, снижение прочностных свойств составляет 28–35%. Условная прочность при растяжении образцов резин, наполненных резиновой крошкой, промодифицированной Perkasil и силаном, уменьшается на 20%. Следует отметить, что увеличение дозировки данного ИВ практически не оказывает влияния на изменение условной прочности при растяжении. Это позволяет предположить возможность образования более прочных поперечных связей, которые соединяют эластомерную матрицу с частицами измельченного вулканизата, при использовании двойной комбинации модифицирующих агентов.

Для оценки стойкости резин к тепловому старению образцы были подвергнуты воздействию повышенной температуры (100°C) в воздухе в течение 72 ч. Результаты исследований показали, что для всех опытных композиций имеет место снижение по отношению к исход-

ной резине как условной прочности при растяжении (на 48–51%), так и относительного удлинения при разрыве (на 45–57%).

Исследуемые эластомерные композиции, содержащие измельченный вулканизат, имеют примерно одинаковую стойкость к воздействию температуры и кислорода воздуха, о чем свидетельствуют рассчитанные значения коэффициентов старения по условной прочности при растяжении. Следует отметить, что увеличение дозировки измельченного вулканизата практически не оказывает влияния на изменение термостойкости резин.

Эластомерные композиции на основе БНКС-18 А находят широкое применение в производстве уплотнительных изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах и при воздействии статических нагрузок. Поэтому следующим этапом стало определение относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) после термического старения в воздухе, а также степени набухания. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

ООДС после термического старения в воздухе в течение 24 ч при температуре 100°C для исследуемых резин увеличивается в сравнении с исходной. Однако следует отметить, что с возрастанием содержания измельченного вулканизата, модифицированной Perkasil и силаном, у эластомерных композиций увеличивается сопротивление накоплению остаточных деформаций. Так, для данных композиций при дозировке ИВ, равной 10 мас. ч., ООДС на 28,5% выше, чем у исходной резины, а при 50 мас. ч. – только на 4,4%.

Таблица 2

Физико-механические показатели исследуемых резин

Дозировка измельченного вулканизата, мас. ч.	До старения		После старения в воздухе в течение 72 ч при 100°C		Коэффициенты старения по условной прочности
	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	
Без добавки	190	12,6	165	10,5	0,83
Немодифицированный ИВ					
10	130	9,0	90	5,1	0,56
30	120	8,5	80	4,8	0,56
50	120	8,1	80	4,6	0,57
ИВ, модифицированный Perkasil					
10	130	8,5	70	5,1	0,60
30	120	9,3	90	5,2	0,56
50	110	9,0	90	5,1	0,56
ИВ, модифицированный Perkasil и силаном					
10	130	10,2	90	5,4	0,53
30	110	10,2	80	4,8	0,47
50	100	9,9	70	5,2	0,53

**Значения относительной остаточной деформации сжатия (ООДС), концентрации поперечных связей и изменение массы после выдерживания в растворителе ASTM № 3 исследуемых резин**

Дозировка ИВ, мас. ч.	ООДС, %	Концентрация поперечных связей	Изменение массы после выдерживания образца в растворителе ASTM № 3, %
Без добавки	16,0	$2,49 \cdot 10^{-4}$	2,68
Немодифицированный ИВ			
10	18,5	$2,44 \cdot 10^{-4}$	2,25
30	19,1	$2,37 \cdot 10^{-4}$	1,68
50	22,8	$2,17 \cdot 10^{-4}$	1,75
ИВ, модифицированный Perkasil			
10	22,3	$2,10 \cdot 10^{-4}$	1,67
30	18,8	$2,30 \cdot 10^{-4}$	1,30
50	23,1	$1,90 \cdot 10^{-4}$	0,69
ИВ, модифицированный Perkasil и силаном			
10	20,6	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,30
30	17,2	$2,44 \cdot 10^{-4}$	0,72
50	16,7	$2,53 \cdot 10^{-4}$	1,09

Все исследованные эластомерные композиции, содержащие ИВ, имеют большую стойкость к действию агрессивных сред, чем исходная резина. Так, для композиций, наполненных немодифицированным измельченным вулканизатом, изменение массы после выдерживания в растворителе ASTM № 3 на 16–37% ниже, чем у резины без добавки ИВ, а у образцов, содержащих измельченный вулканизат, модифицированный Perkasil и силаном, при дозировке 10 мас. ч. снижение данного показателя достигает 88,8%.

Концентрация поперечных связей была рассчитана на основании данных испытаний стойкости к действию агрессивных сред. Максимальная концентрация поперечных связей наблюдается для образцов с содержанием 30 мас. ч. крошки, совмещенной с Perkasil, и для образца с содержанием 50 мас. ч. крошки, совмещенной с Perkasil и силаном. Для этих образцов наблюдаются и минимальные значения ООДС.

**Заключение.** Поверхностная модификация измельченного вулканизата на основе БНКС-18 А при помощи кремнийсодержащих соединений улучшает его совместимость с эластомерной матрицей, что подтверждается результатами исследований, и, тем самым, позволяет сделать вывод о возможности применения Perkasil и силана в качестве модифицирующих агентов.

Следует отметить, что применение Perkasil и силана для модификации измельченного вулканизата дает лучший эффект, чем применение только Perkasil. В случае применения только Perkasil условная прочность при растяжении снижается на 26–35%, ООДС на 17–45%, а при использовании применения Perkasil и силана

данные показатели уменьшаются на 19–21% и на 4–28% соответственно. Таким образом, использование комбинации веществ Perkasil и силана позволяет получить удовлетворительные свойства резин даже при высоком содержании модифицированной измельченного вулканизата в эластомерной композиции.

#### Литература

1. Использование отходов каучуков в производстве вспомогательных формовых РТИ / Н. Ф. Ушмарин [и др.] // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 40–41.
2. Мигаль, С. С. Вторичное использование резины / С. С. Мигаль, Е. И. Щербина. – Минск: БГТУ, 2001. – 92 с.
3. Применение мелкодисперсного порошка резины на основе этилен-пропиленового каучука в рецептуре резиновых смесей на основе этого каучука / М. В. Адов [и др.] // Каучук и резина. – 2009. – № 6. – С. 32–34.
4. Влияние режима механоактивации измельченного вулканизата на важнейшие эксплуатационные свойства уплотнительных резин / А. А. Христофорова [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2008. – № 1. – С. 73–76.
5. Пичугин, А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: монография / А. М. Пичугин. – М.: НИИШП, 2008. – 383 с.
6. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. С. Дика; пер. с англ. под ред. В. А. Шершенева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

Поступила 28.02.2013

УДК 678.029.46

**В. А. Седых**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**А. Ю. Воротягин**, технический директор (ЗАО «Фабрика Игрушка», Воронеж);  
**Е. С. Кузнецова**, магистрант (ВГУИТ);  
**Е. П. Усс**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

### СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИОННОГО ПВХ

Установлено влияние содержания мела на технологические и технические свойства пластизола и пластика эмульсионного ПВХ, используемого при изготовлении детских игрушек. Изучена реология наполненного мелом пластизола и пластика. Исследована стабильность наполненных мелом пластизолов. Приведены упруго-прочностные свойства наполненных пластикаторов ПВХ.

Set influence of chalk on the technological and technical properties of plastisol and compounds of PVC emulsion used in the manufacture of children's toys. Studied rheology filled with chalk plastisol and compounds. We studied the stability filled with chalk plastisols. Given the elastic-strength properties filled with plasticized PVC.

**Введение.** В настоящее время эластичные детские игрушки изготавливают методом ротационного формования пластизола на основе эмульсионного поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом (ДОФ).

Для снижения себестоимости и уменьшения выпотеваемости ДОФ на поверхность изделия отечественных игрушек, по сравнению с игрушками китайского производства, возникла необходимость введения наполнителя – мела разных производителей (белгородского месторождения РФ и производства Турции), отличающихся размером частиц.

Целью работы являлась оценка влияния стабильности пластизолов, содержащих мел в количестве 5–20 мас. % на технологические свойства ПВХ при сохранении физико-механических показателей получаемого пластика.

**Основная часть.** Изучение реологии наполненного мелом пластизола. Исследовались реологические характеристики пластизолов без мела и с нарастающим содержанием мела с помощью вискозиметра Брукфильда DV-E, полученных на лабораторном смесителе и пилотной установке ЗАО «Фабрика Игрушка».

Оценивали тип коллоидной дисперсии по изменению вязкости при различном числе обо-

ротов шпинделя S63 (1,5–12,0 об./мин). Оценку влияния скорости вращения ( $n$ , об./мин) шпинделя вискозиметра и содержания мела на вязкость пластизолов ( $\eta$ , мПа · с) осуществляли по величине показателя кратности изменения вязкости ( $A$ , мПа · с/об./мин) линейного уравнения регрессии  $\eta = A \cdot n + B$  от скорости вращения шпинделя вискозиметра (табл. 1).

Для свежеприготовленного пластизола без мела и содержащего до 10 мас. % мела вязкость практически не зависела от скорости вращения шпинделя ( $A$  минимален и составил от 10 до 43 мПа · с/об./мин), т. е. пластизол характеризовался свойствами идеальной жидкости.

Установлено, что с ростом продолжительности хранения пластизолов в пределах 0–48 ч и более независимо от содержания мела в интервале 5–20 мас. % показатель  $A$  увеличивался от 10 до 17 440 мПа · с/об./мин.

Зависимость величины  $A$  от содержания мела в процессе хранения более сложная. Для свежеприготовленного пластизола (0 ч выдержки), содержащего 15 мас. % мела, наибольшее абсолютное значение  $A$  равнялось 1310 мПа · с/об./мин, а через 48 ч  $A = 17 440$  мПа · с/об./мин.

Таблица 1

**Влияние скорости вращения шпинделя вискозиметра, продолжительности выдержки пластизола и содержания мела на показатель кратности  $A$  изменения его вязкости из линейного уравнения регрессии  $\eta = A \cdot n + B$**

Время, ч	$A$ , мПа · с/об./мин					$B$ , мПа · с				
	без мела	5 мас. %	10 мас. %	15 мас. %	20 мас. %	без мела	5 мас. %	10 мас. %	15 мас. %	20 мас. %
0	–43	–43	–10	–1310	–1177	1356	1356	2824	13 070	18 713
24	–5287	–21 600*	–3451	–7239	–1034	469 450	96 230	34 096	56 756	20 966
48	**	**	–9362	–17 440	–2427	**	**	65 910	86 230	31 726

\* Грубые измерения.

\*\* Выше предела измерения.

Через 24 ч хранения пластизол с 5 мас. % мела характеризовался наибольшим  $A$ , достигающим 21 600 мПа · с/об./мин, а через 48 ч – 17 440 мПа · с/об./мин.

Полученные значения показателя кратности свидетельствуют о том, что увеличение содержания мела с 15 до 20 мас. % при введении в ПВХ в свежеприготовленном пластизоле привело к появлению свойств псевдопластичной жидкости.

Обнаружено, что состаренный в течение 24 ч и более пластизол независимо от содержания мела характеризовался свойствами псевдопластичной жидкости, так как с ростом скорости вращения шпинделя (от 1,5 до 12,0 об./мин) вязкость уменьшалась ( $A$  достигал 1034–7239 мПа · с/об./мин).

Показано, что влияние содержания мела в интервале от 10 до 20 мас. % на кратность изменения вязкости имеет несколько иной характер. Увеличение содержания мела с 10 до 15 мас. % усиливало псевдопластичные свойства пластизолой через 24 ч и более выдержки. Так, через 24 ч выдержки пластизола с 15 мас. % мела показатель  $A$  составил 7239 против 3451 мПа · с/об./мин для пластизола с 10 мас. % мела с при увеличении скорости вращения шпинделя. Следовательно, при 1,5-кратном росте содержания мела в 2 раза увеличился  $A$ .

Через 48 ч выдержки пластизола эта тенденция роста показателя кратности  $A$  сохранялась и составила 17 400 против 9362 мПа · с/об./мин соответственно.

Дальнейшее увеличение содержания мела в пластизоле до 20 мас. % привело к уменьшению  $A$  с ростом скорости вращения шпинделя вискозиметра. Так, через 24 ч выдержки  $A$  снизился до 1034, а через 48 ч выдержки – до 2427 мПа · с/об./мин. Это объяснялось высоким уровнем расчетной начальной вязкости ( $n = 0$  об./мин) наполненного пластизола, характеризующегося показателем  $B$ , равным 56 756 и 86 230 мПа · с по причине повышенной сорбции пластификатора поверхностью мела и, как следствие, дефицитом пластификатора на поверхности частиц ПВХ. Таким образом, в результате исследований установлено, что ско-

рость вращения шпинделя вискозиметра и дозировка мела оказывают влияние на изменение вязкости пластизола.

*Исследование стабильности наполненных мелом пластизолой.* Содержание мела существенно влияет на стабильность к старению (жизнеспособность) пластизола, наполненного мелом. С целью оценки стабильности коллоидной дисперсии (пластизола, наполненного мелом) через 24 ч хранения отбирались навески пластизола с верха и глубины 7 см для определения зольности. По разбросу содержания образовавшейся зольности оценивали разброс содержания мела (табл. 2) и, косвенно, степень расслоения коллоидной дисперсии. Установлено, что в интервале содержания мела 5–15 мас. % его разброс, и следовательно, стабильность дисперсии пластизола наименьшие.

Таким образом, наибольшая стабильность выявлена для пластизолой, содержащих 20 мас. % белгородского мела на ПВХ.

*Изучение реологии наполненного мелом пластика.* Практический интерес представляют реологические свойства получаемого из пластизола пластика ПВХ. С этой целью расплав пластиката измельченных игрушек при 180°C выдавливался через калиброванное сопло реометра SmartRheo-1000 с программным обеспечением «CeastVIEW 5,94-4D» с нарастающей скоростью сдвига ( $v$ ) от 0 до 1,6 с<sup>-1</sup>.

Согласно коэффициентам уравнения регрессии  $\lg \eta_{пл} = C_{пл} \cdot \lg v + D_{пл}$  (табл. 3), вязкость расплава пластика уменьшалась независимо от содержания мела с увеличением скорости сдвига, а уровень напряжения сдвига увеличивался с увеличением содержания мела в пластикате с 5 до 20 мас. %. Следовательно, расплав пластика ПВХ, так же как пластизол, являлся псевдопластичной жидкостью.

Влияние содержания мела в интервале от 5 до 20 мас. % на показатель кратности снижения вязкости от скорости сдвига  $C_{пл} = 0,9–1,1$  практически не обнаружено.

С увеличением содержания мела в пластикате его расчетная максимальная вязкость увеличивалась пропорционально коэффициенту  $D_{пл}$  с 3,5 до 3,9.

Таблица 2

**Влияние содержания мела в дисперсии пластизола на ее вязкость и расслоение по золе (в слое высотой 7 см)**

Содержание мела, мас. % на ПВХ	Содержание зольности, мас. % (верх/низ)	Вязкость ( $n = 1,5$ об./мин) мПа · с	
		фактическая через 0 ч/24 ч	расчетная через 0 ч *
5	0,9/0,8	1600/63 830	1526
10	2,9/1,9	9170/31 260	18 276
15	3,1/2,3	11 600/46 390	27 462
20	3,8/3,9	19 840/29 670	25 873

\* По уравнению регрессии

Таблица 3

**Влияние содержания мела и скорости сдвига расплава пластика на показатель кратности изменения вязкости  $\eta_{пл}$  [Па · с] пластика  $C_{пл}$**

Содержание мела в пластизоле, мас. % на ПВХ	Коэффициенты уравнения регрессии $\lg \eta_{пл} = C_{пл} \lg v + D_{пл}$	
	$C_{пл}$	$D_{пл}$
5	-1,1	3,5
10	-1,0	3,7
15	-0,9	3,8
20	-1,0	3,9

Таким образом, псевдопластичный характер течения расплава пластика не меняется при введении мела.

*Упруго-прочностные свойства наполненных пластиков.* Эластичность по отскоку пластиков, содержащих от 5 до 20 мас. % белгородского мела, составила 11–18% (табл. 4). Применительно к пилотным образцам увеличение содержания белгородского мела в игрушках от 15 до 20 мас. % снижало эластичность по отскоку до 11–13%. С ростом содержания в пластике от 5 до 20 мас. % белгородского мела выявлен незначительный рост твердости (от 49 до 58 у. е. против 45 у. е.) пластика без мела.

Введение 20 мас. % гидрофобизированного мела турецкого производства не привело к росту твердости (44 у. е.) при сохранении высокой эластичности. Это объяснялось отсутствием взаимодействия поверхности мела, покрытого

гидрофобизирующим составом, с матрицей ПВХ, набухшего в ДОФ.

На твердость изделий из пластика, полученных методом ротационного формования, помимо содержания и качества мела влияло и расположение плоскости изделия (табл. 5). Наибольшая твердость поверхности изделия в виде кубика с толщиной стенок 6 мм выявлена на нижней плоскости (48–54 у. е.), средняя величина твердости (48–52 у. е.) – на боковых плоскостях и наименьшая (42–50 у. е.) – на верхней плоскости. Это связано с особенностями конструкции ротационно-формовочной машины, где показатель центробежного фактора различается по осям литьевой формы изделия.

Образцы с различным содержанием мела испытывались на прочность, относительное и остаточное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру (табл. 6).

Таблица 4

**Влияние содержания белгородского мела на твердость и эластичность по отскоку пластиков, подвергнутых прессованию**

Номер рецепта	Содержание мела, мас. % на ПВХ	Твердость по Шору А, у. е.	Эластичность по отскоку, %
1	0	45	17
2	5	50	16
3	10	49	17
4	15	58	18
5	20	54	18
6	10	–	18
7	15	57	11
8	20	56	13
9	20г	44	18

*Примечание.* Для приготовления рецептур № 1–8 использовали белгородский мел, а № 9 – гидрофобизированный мел турецкого производства. Рецепты № 1–5 – лабораторных, а № 6–9 – пилотных образцов ЗАО «Фабрика Игрушка».

Таблица 5

**Влияние содержания белгородского мела и расположения формуемой поверхности изделия на твердость пластика**

Расположение плоскости изделия	Твердость по Шору А (у. е.) поверхности изделия при содержании мела, мас. % на ПВХ		
	5	10	15
Верх	42–46	48–50	42–44
Низ	52	48–50	52–54
Сбоку	50–52	48–52	50–52

Таблица 6

**Влияние содержания белгородского мела на упруго-прочностные показатели пластикатов**

Номер	Содержание мела, мас. % на ПВХ	Прочность при разрыве, МПа	Деформация, %		Сопротивление раздиру, кН/м
			при разрыве	остаточная	
1	0	6,7	389	46	22,3
2	5	5,6	330	24	22,6
4	15	2,7	340	20	8,3
5	20	2,0	236	16	3,8
6	10	3,3	315	18	17,3
7	15	6,6	336	30	27,2
8	20	4,7	248	16	23,0
9	20т	1,4	204	12	4,8

*Примечание.* Для приготовления рецептур № 1–8 использовали белгородский мел, а № 9 – гидрофобизированный мел турецкого производства. Рецепты № 1–5 – лабораторных, а № 6–9 – пилотных образцов ЗАО «Фабрика Игрушка».

С ростом содержания белгородского мела прочность образцов, полученных в лабораторных условиях, снижалась. Для изделий, полученных на пилотной установке (рецепт по п. 6–9), аналогичной зависимости не установлено.

В свою очередь, для образцов, содержащих 20 мас. % мела турецкого производства, выявлена аномально низкая прочность при разрыве 1,4 МПа.

С ростом содержания мела от 0 до 20% относительное и остаточное удлинение при разрыве как для лабораторных, так и для пилотных образцов, а также сопротивление раздиру лабораторных образцов уменьшалось от 22,3 до 3,8 кН/м.

Для пилотных образцов зависимость сопротивления раздиру от содержания мела в интервале 10–20 мас. % изменяется по кривой с максимумом на 27,2 кН/м при содержании белгородского мела 15 мас. % на ПВХ. Следует отметить аномально низкое сопротивление раздиру образцов, наполненных 20 мас. % турецкого гидрофобизированного мела вследствие отсутствия взаимодействия поверхности частиц мела с поверхностью матрицы ПВХ, набухшего в ДОФ.

Ухудшение упруго-прочностных показателей лабораторных пластикатов, содержащих от 10 до 20 мас. % белгородского мела, по сравнению с пилотными связана с невозможностью обеспечения в лабораторных условиях сдвиговых усилий, близких к развиваемым в промышленной установке.

**Заключение.** Таким образом, установлено влияние содержания мела на технологические и технические свойства пластизоля и пластика эмульсионного ПВХ, используемого при изготовлении детских игрушек.

Подтверждено, что в процессе хранения пластизолой их вязкость увеличивалась. Введение белгородского мела в пластизол в количестве 10–20 мас. % на ПВХ увеличило начальную вязкость пластизолой, но уменьшило скорость роста вязкости в процессе хранения в течение 48 ч.

Установлено, что с ростом содержания мела в интервале 5–15 мас. % разброс его содержания увеличился по причине недостаточной начальной вязкости пластизоля. Наибольшая стабильность выявлена для пластизолой, содержащих 20 мас. % белгородского мела с большей начальной вязкостью.

С увеличением скорости сдвига вязкость расплавов наполненных мелом пластикатов уменьшалась независимо от содержания мела, что характерно для псевдопластичных жидкостей. Для изделий, полученных методом ротационного формования наполненных мелом пластикатов, характерны различия в твердости по плоскостям изделия по причине несовершенства конструкции ротационно-формовочной машины.

Показано, что с ростом содержания белгородского мела от 5 до 20 мас. % прочность и относительное удлинение при разрыве образцов игрушек снижались. Уровень сопротивления раздиру наполненных пластикатов зависел от интенсивности перемешивания маточной смеси.

Замена белгородского мела на мел турецкого производства в игрушках привела к аномальному падению твердости, прочности при разрыве, сопротивлению раздиру при сохранении эластичности по отскоку по причине отсутствия поверхностного взаимодействия мела и ПВХ.

*Поступила 05.03.2013*



УДК 678.742.2

**О. В. Карманова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**Ю. Ф. Шутилин**, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);  
**Ю. А. Пименова**, магистрант (ВГУИТ);  
**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

### ОСОБЕННОСТИ СШИВАНИЯ КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ АКТИВАТОРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Изучены особенности структурирования полидиенов вулканизирующими системами на основе композиционных активаторов вулканизации. По анализам результатов исследования вулканизационных свойств композиций и упруго-прочностных показателей резин установлено, что модификация оксида цинка как основы образования действительных агентов вулканизации (ДАВ) приводит к увеличению активных центров вулканизации и, как следствие, к увеличению скорости вулканизации каучуков и улучшению физико-механических показателей резин.

The features of curing polydienes by vulcanizing system based on composite curing activators was studied. Based on analysis of the investigating results of cure and elastic-strength properties rubbers was found that the modification of zinc oxide as a basis of the formation of actual curing agents increases of the active sites of vulcanization and as a consequence, increases the rate of vulcanization and improving physical and mechanical properties of rubbers.

**Введение.** Накопленный многолетний опыт изучения вулканизации [1–4] как процесса сшивания макромолекул поперечными связями показывает, что создать единый вулканизирующий агент невозможно. Это связано с различиями молекулярного строения применяемых каучуков и чрезвычайным многообразием требований к изделиям в условиях эксплуатации. В последнее время изучение этого вопроса требует особого внимания ввиду необходимости быстрого реагирования на изменение сырьевой базы и вовлечение в производство ингредиентов, получение которых экономически более целесообразно, в том числе по энергетическим и (или) экологическим причинам.

Изучение различных способов модификации серных вулканизирующих систем, и особенно их компонентов, способных повлиять на ход процесса вулканизации и качество резин, приобретает и практическое значение. Оно включает вопросы совершенствования выпускных форм порошкообразных ингредиентов, особенно вводимых в смеси в малых дозировках, а также направленного регулирования продолжительности индукционного периода, скорости вулканизации композиций и показателей качества изделий.

В этой связи проведение работ в области исследования структуры и свойств резин, полученных с применением различных по составу и свойствам активирующих систем, как одной из возможностей изучения и уточнения механизма формирования продуктов взаимодействия компонентов при вулканизации является актуальным с теоретической и с практической точек

зрения. Существующие представления о природе действия активирующих систем при вулканизации базируются на различных точках зрения [3–4]. Помимо отсутствия общей концепции не выяснены еще многие частные вопросы, например, нет четких данных о роли оксидов металлов в различных по механизму действия вулканизирующих системах и разных по природе эластомерах.

**Основная часть.** Учитывая [1, 3], что диффузия представляет собой перенос вещества на молекулярном уровне, а в оксиде цинка молекула является лишь гипотетической, его диффузия в резиновой смеси маловероятна. Малая растворимость оксида цинка в сочетании с диффузией в каучуках основных компонентов вулканизирующей системы предполагает образование центров гетерофазной вулканизации [3–6], которые существенно различаются в системах с неодинаковым количеством оксида цинка. В связи с этим нами исследовались цинковые белила с различным содержанием полезного вещества – оксида цинка, которое варьировалось от 86,0 до 99,8%. Физико-химические показатели торговых марок цинковых белил разных производителей приведены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 показал, что в состав цинковых белил помимо оксида цинка входят различные примеси в виде оксидов металлов (преимущественно оксиды кальция и магния) и небольшая доля органических соединений. В этой связи представляло интерес изучить индивидуальное влияние этих оксидов на кинетику вулканизации, структуру вулканизационной сетки и показатели резин.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики цинковых белил различных марок**

Шифр образца	ZnO*, %	Содержание примесей (CaO, MgO, FeO, PbO), %	Отсев на сите № 014, %	$\Delta$ , %	$S$ , мкм
1	99,8	0,172	–	0,02	30
2	99,8	0,148	–	0,03	30
3	97,5	0,169	–	0,13	40
4	94,7	0,310	0,15	1,8	50
5	89,0	1,210	1,04	4,7	80
6	86,0	4,258	1,21	7,2	90

\*Содержание основного вещества в пересчете на ZnO;  
 $\Delta$  – потери массы при прокаливании;  
 $S$  – степень дисперсности

В табл. 2 обобщены результаты использования в качестве активаторов вулканизации оксидов металлов, обладающих амфотерными (цинк, железо) и щелочными (кальций, магний) свойствами.

Установлено, что при близких уровнях связывания серы цинковые белила обеспечивают оптимальное сочетание длины, типов и вариантов стереоприсоединения поперечных серных связей. При этом добавление к цинковым белилам даже небольшого количества оксидов кальция или магния приводит к снижению прочностных свойств резин. Теоретически это означает, что при близких уровнях связывания серы цинковые белила обеспечивают оптимальное сочетание длины, типов и вариантов стереоприсоединения поперечных серных связей. Изменения физико-механических показателей резин связаны с различиями в структуре пространственной сетки вулканизатов, полученных с применением различных оксидов ме-

таллов, а именно: цинковые белила обеспечивают в ходе вулканизации формирование оптимальной вулканизационной структуры.

В табл. 3 представлены результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов, содержащих цинковые белила различного качества. В ходе испытаний резиновых смесей и резин, изготовленных на основе шести марок цинковых белил, установлено снижение скорости вулканизации с уменьшением содержания полезного вещества в цинковых белилах, что оказывает влияние на структуру пространственной сетки и физико-механические показатели вулканизатов. При этом в резинах с эффективными активирующими системами (99,7–99,8% оксида цинка в белилах) области прочных физических или химических взаимодействий чередуются, вероятно, с областями ослабленных межмолекулярных взаимодействий [1, 5–6]. Это вызывает микронеоднородное распределение поперечных связей в среде эластомера.

Таблица 2

**Влияние природы и соотношения активаторов вулканизации на свойства резиновых смесей и упруго-прочностные показатели резин на основе СКИ-3**

Активатор вулканизации	$M_V$ , усл. ед.	$\tau_{90}$ , мин (155°C)	$M_{300}$ , МПа	$f_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	$B$ , кН/м	$N$ , тыс. циклов	$S_{св} \times 10^2$ , %
ZnO	38	7,7	11,5	18,0	403	68	167	18
MgO	27	5,5	4,7	8,9	443	20	143	25
CaO	46	5,0	6,4	8,7	367	26	192	25
ZnO : MgO(1 : 1)	40	7,0	7,8	11,2	373	24	190	32
ZnO : MgO(1 : 2)	40	7,0	9,4	14,6	410	31	158	25
ZnO : CaO (1 : 1)	42	6,0	7,6	11,9	393	32	126	20
ZnO : CaO (1 : 2)	42	7,3	10,3	12,6	346	28	144	20
MgO : CaO(1 : 1)	29	4,5	6,7	9,8	383	21	190	20
MgO : CaO (1 : 4)	32	10,0	5,8	9,9	406	22	65	32
ZnO : MgO : CaO (1 : 1 : 2)	42	7,4	9,2	11,5	345	25	101	20
ZnO : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 : 1)	27	9,4	12,1	17,6	397	39	154	28
ZnO : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 : 1)	36	8,0	11,7	18,5	406	63	170	20

Примечание:  $M_V$  – вязкость по Муни;  $\tau_{90}$  – оптимальное время вулканизации;  $M_{300}$  – условное напряжение при 300% удлинении;  $f_p$  – условная прочность при растяжении;  $\epsilon$  – относительное удлинение при разрыве;  $B$  – сопротивление раздиру;  $N$  – динамическая выносливость;  $S_{св}$  – содержание свободной серы.

В результате активированного сшивания в таких системах формируется более «густая» и прочная сетчатая структура [1, 5] с уменьшенным количеством свободной серы, обеспечивая этим улучшенные свойства вулканизатам (табл. 3). Авторами [1–2] отмечено, что при недостатке оксида цинка протекают реакции, направленные преимущественно на образование внутрициклических сульфидов и меньшего количества полисульфидных поперечных связей.

Это согласуется с данными табл. 3: при достаточно высоком содержании оксида цинка (6 мас. ч. по рецепту), но недостаточном его количестве (как химически чистого вещества), способном вступать в эффективное взаимодействие, свойства композиций ухудшаются.

Таблица 3

**Влияние основного вещества на свойства резиновых смесей и резин на основе каучука СКИ-3**

Показатели	Содержание основного вещества ZnO, %					
	99,8	99,7	97,5	94,7	89,0	86,0
$M_v$ , усл. ед.	50,4	52,5	56,7	52,5	54,6	56,7
$\tau_{90}$ , мин (190°C)	1,7	1,7	1,9	1,9	2,0	2,1
$M_{300}$ , МПа	13,9	13,7	13,3	13,0	12,8	9,5
$f_p$ , МПа	22,0	21,1	18,8	18,2	18,1	14,7
$\varepsilon$ , %	460	470	440	440	425	395
$B$ , кН/м	66,7	59,9	45,1	38,5	35,6	27,1
$H_A$ , усл. ед.	37	39	37	37	36	36
$E$ , %	61	58	58	59	60	57
$N$ , тыс. циклов	9,4	9,5	9,3	9,2	70	6,2
$S_{св}$ , %	0,24	0,28	0,41	0,30	0,34	0,38
$n_{эф} \times 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	7,4	7,4	7,3	7,1	6,3	6,0

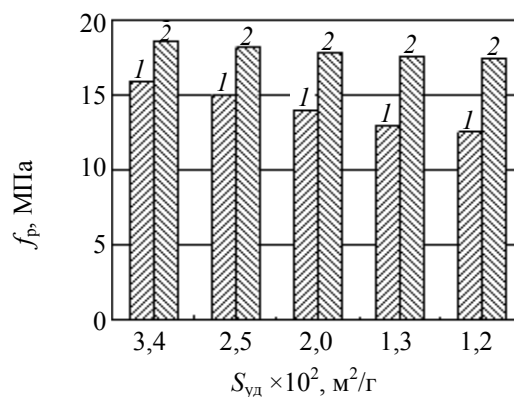
Снижение устойчивости резин к действию многократного растяжения пропорционально снижению доли оксида цинка в белилах, что связано и с увеличением количества макродефектов сетки вулканизатов, которые могут возникнуть как из-за наличия нерастворяющихся частиц минеральных примесей, так и из-за увеличения размеров частиц цинковых белил.

Из литературных источников [6–8] и производственных приемов известно несколько способов физико-химической модификации серных вулканизирующих систем различного состава. Это одновременно затрагивает как проблемы улучшения диспергируемости ингредиентов в резиновых смесях [6, 9], взаимоактивации компонентов, образования активных комплексов и новых химических соединений [5, 8], так и вопросы совершенствования выпускных форм порошкообразных компонентов и улучшения экологической ситуации в подготовительных цехах [6–8]. Создание активирующих комплексов путем модификации цинковых бе-

лил с различным содержанием оксида цинка может обеспечить новые свойства композициям на их основе. Модификация цинковых белил путем их механического измельчения с последующим определением степени дисперсности привела к улучшению качества резин (рисунок), вероятно, вследствие образования большего количества частиц ДАВ.

Исследование свойств протекторных, бреккерных и резин обкладки транспортных лент показало, что изменение степени дисперсности белил не влияет на скорость вулканизации композиций, т. е. на скорость реакций образования ДАВ. Однако измельчение менее 30 мкм обусловило снижение физико-механических показателей исследуемых резин, что объясняется, скорее всего, качественным переходом реакций с участием ДАВ от гетерогенного к гомогенному типу.

Принимая во внимание, что оксид цинка не является молекулярным кристаллом и не может образовывать с ускорителями и серой эвтектических смесей и твердых растворов [1, 6], и в процессе приготовления резиновой смеси взаимодействует прежде всего с жирной кислотой, изучен характер изменения механизма формирования ДАВ и структуры пространственной сетки резин при модификации цинковых белил путем сплавления оксида цинка со стеариновой кислотой при 70–100°C в течение 24–72 ч.



Зависимости изменения условной прочности при разрыве обкладочной резины от удельной поверхности цинковых белил  $S_{уд}$ : 1 – исходные цинковые белила; 2 – после измельчения

Особенности изменения структуры композиций и их составных частей, вызванные различиями в условиях модификации содержащих их цинковых белил, были оценены количественно и качественно при исследовании свойств смесей и физико-механических показателей вулканизатов. Свойства композиций, содержащие активаторы вулканизации в виде сплавов, приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Свойства резиновых смесей и резин на основе СКИ-3 с цинковыми белилами марки БЦОМ  
(№ 1, содержание ZnO 99,8%)**

Показатели	Смесь ZnO и стеарина	Сплав, 70°C		Сплав, 110°C	
		24 ч	72 ч	24 ч	72 ч
$M_v$ , усл. ед.	50,4	54,6	42,0	50,4	44,1
$M_{min}$ , дН · м	5,2	7,5	3,5	7,8	3,2
$M_{max}$ , дН · м	29,2	28,0	20,6	29,3	20,1
$M_{90}$ , дН · м	26,8	26,0	18,9	27,2	18,4
$\tau_{90}$ , мин	1,7	1,7	1,7	1,7	1,9
$S_{св}$ , %	0,24	0,25	0,17	0,24	0,10
$n_{эф} \times 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	7,4	7,1	5,1	7,2	5,9
$M_{300}$ , МПа	13,9	13,5	7,4	13,0	8,1
$f_p$ , МПа	22,0	21,0	13,5	17,1	14,0
$\epsilon$ , %	460	445	437	460	423
$B$ , кН/м	66,6	31,0	12,1	46,8	15,8
$E$ , %	37	36	32	34	30
$H_A$ , усл. ед.	61	59	61	61	65
$N$ , тыс. циклов	9,4	10,6	13,2	8,9	10,7

Анализ показал, что вязкость резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 имеет тенденцию к снижению при увеличении времени сплавления независимо от температуры процесса. Отмечено повышение вулканизационной активности цинковых белил с пониженным содержанием основного вещества при использовании последних в составе сплавов и улучшении качества вулканизатов.

Установленный факт улучшения прочностных показателей резин связан с формированием (во время приготовления сплава и начала процесса вулканизации) промежуточных комплексов оптимального строения и активности, что обуславливает в дальнейшем (на последних стадиях вулканизации) эффективное использование серы.

Общий анализ экспериментальных данных позволил определить время механического воздействия на системы, обеспечивающее проведение регулируемой модификации цинковых белил. Обнаруженные сходства в характере изменения основных свойств композиций с модифицированными различными способами белилами позволили выдвинуть гипотезу о существовании «предшественников» ДАВ, представляющих собой комплексы с одним или несколькими фрагментами жирной кислоты. Количество фрагментов жирной кислоты определяется временем предварительной обработки системы «оксид цинка : стеариновая кислота» и, соответственно, степенью химических превращений компонентов в них. В результате сшивания в таких системах формируется оптимальная сетчатая структура, обеспечивающая вулканизатам лучшие технические свойства.

**Заключение.** Проведенные исследования позволяют уточнить механизм взаимодействия компонентов вулканизирующей группы в присутствии различных активаторов и систем в ходе образования ДАВ и оценить возможность применения модифицированных цинковых белил с пониженным содержанием полезного вещества.

#### Литература

1. Применение твердых растворов оксидов металлов в качестве активаторов процесса вулканизации резиновых смесей / А. А. Донцов [и др.] // Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности: материалы конф., Ярославль, 22–24 мая 1991 г. / Ярослав. политехн. ин-т. – Ярославль, 1991. – С. 171.
2. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model / P. Ghosh [et al.] // Rubber Chem. Technol. – 2003. – No. 76. – P. 592–693.
3. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
4. Карманова, О. В. Особенности формирования структуры вулканизатов / О. В. Карманова, В. В. Калмыков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 2. – С. 112–116.
5. Шершнев, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В. А. Шершнев // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–36.

6. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технология производства шин / А. А. Мухитдинов [и др.]. – Казань: Фэн, 1999. – 400 с.

7. Пучков, А. Ф. Возможности создания Диспрактола I полифункционального действия / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, Е. В. Талби // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: тезисы XIII междунар. науч.-практ. конф. 21–25 мая 2007 г. / ООО «НТЦ «НИИШП». – М., 2007. – С. 142–143.

8. Активатор вулканизации резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков: пат. 2103284 РФ, МКП7 С 08L9/00, С08K3/22, С08K5/09,

С08K5/3412, С08K5/43. / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, С. В. Туренко, Е. В. Талби; заявитель и патентообладатель Волгоград. гос. техн. ун-т. – № 95108169/04; заявл. 15.03.2006; опубл. 27.01.98 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 1998. – Ч. 1. – С. 151.

9. Минуленко, Л. И. Активаторы вулканизации / Л. И. Минуленко, Н. А. Бояркина, Л. Е. Заикина // Сырье и материалы для производства РТИ. – 2001. – № 3. – С. 17–22.

*Поступила 05.03.2013*

УДК 678.028.2:51.001.57(045)

**О. В. Карманова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**В. И. Молчанов**, кандидат химических наук, доцент (ВГУИТ);**В. В. Мозгалёв**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Д. О. Паршута**, магистрант (ВГУИТ)

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В ходе исследования кинетики вулканизации двухфазных эластомерных композитов была разработана новая кинетическая модель, позволившая объяснить неоднородность формирующейся в этом процессе сетки вулканизационных связей. В численных экспериментах показано, что средняя степень сшивания всей системы возрастает медленнее, чем при вулканизации в отсутствие диффузии вулканизирующих веществ, а скорость вулканизации и общая степень сшивания композита в целом снижается.

During research of kinetics of curing of two-phase elastomeric composites the new kinetic model, allowed to explain heterogeneity of the grid which was formed in this process of vulkanization communications was developed. In numerical experiments it is shown that average extent of sewing together of all system increases more slowly, than when curing in lack of diffusion of vulcanizing substances, and the speed of curing and the general extent of sewing together of a composite as a whole decreases.

**Введение.** Порошок вулканизированной резины, полученный измельчением вышедших из эксплуатации резиновых изделий, содержит каучуковый полимер, не претерпевший существенных структурных изменений, и может быть использован для частичной замены каучука в составе резиновых смесей. Такие резиновые смеси представляют собой двухфазные системы, в большинстве которых частицы измельченного вулканизата (ИВ) являются дисперсной фазой, а свойства изготовленных из них резиновых изделий в значительной мере определяются степенью сшивания фаз при вулканизации. Анализ закономерностей вулканизации наполненных ИВ резиновых смесей показывает [1], что, вследствие различного содержания вулканизирующих веществ в каждой фазе, процесс вулканизации в дисперсной фазе и дисперсной среде протекает с разной скоростью.

**Основная часть.** В производственных условиях часто используют феноменологический подход для исследования кинетики вулканизации. С этой целью реакцию вулканизации подразделяют условно на три периода, в каждом из которых кинетические уравнения отличны от используемых в смежных областях. Число параметров в этих уравнениях не превышает 4, а порядок реакции, как правило, дробный. Зависимость скорости реакции от температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса.

Более детальный кинетический подход к описанию процесса вулканизации требует знания последовательности химических реакций, приводящих к образованию поперечных связей между молекулами каучука, поэтому для модели должна быть выбрана максимально

точная схема основных реакций. Сложная система реакций приведет к системе нелинейных дифференциальных уравнений, которые, как правило, с трудом поддаются решению. Соответствующие допущения и упрощения делаются для облегчения достижения численного решения в большинстве практических случаев. Первоначальную оценку кинетических параметров часто можно получить через подпрограммы нелинейной аппроксимации реометрической кривой.

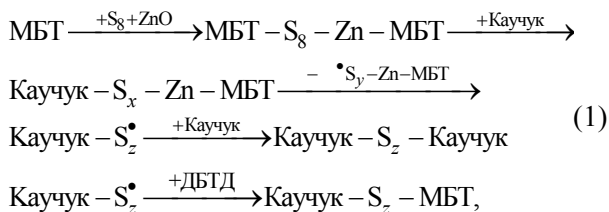
Важными преимуществами кинетического подхода, по сравнению с феноменологическим, являются следующие: кинетический подход основан на понимании механизма реакций и включает в себе определенный физический смысл; такой подход позволяет создать имитационную модель процесса в целом, не разбивая его на отдельные временные периоды; дает возможность создать обобщенную модель неизотермической вулканизации, разрабатываемую для производственных условий.

В процессе вулканизации смесей полимеров, вследствие различающихся концентраций в отдельных фазах, происходит межфазный массоперенос низкомолекулярных соединений. Диффузия компонентов вулканизирующей группы приводит к формированию неоднородной сетки поперечных связей в различных фазах. Кинетика сшивания каждой из фаз может быть рассчитана при совместном решении систем уравнений для нескольких образцов с разным соотношением полимерных фаз и вулканизирующей группы. Решение обратной кинетической задачи в значительной степени основано на методах, прошедших проверку в ходе вычислительного эксперимента.

Предварительное исследование различных моделей кинетики вулканизации при помощи ЭВМ позволяет эффективно спланировать лабораторный эксперимент для создания адекватного описания процесса вулканизации, учесть возможность образования наполнителем взаимопроникающих сетчатых структур выше порога перколяции и обеспечить уверенное выделение класса моделей, соответствующих процессам, протекающим в нелинейной динамической системе химической природы.

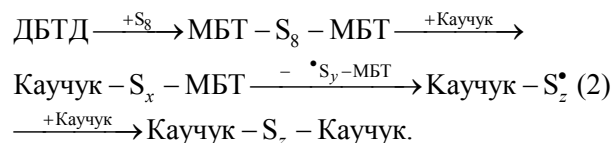
Существующие методы измерения кинетики вулканизации резин основаны на предположении о пропорциональности концентрации поперечных связей модулю сдвига. Поэтому при анализе кинетики вулканизации единичного образца можно получить информацию только об усредненной плотности поперечных связей. Кинетика сшивания каждой из фаз может быть рассчитана только в ходе совместного решения систем уравнений для образцов с разным соотношением фаз. С целью упрощения модели в работе использовались ИВ и исходная резиновая смесь, изготовленные по одному рецепту. Реакционная способность каучука в каждой фазе одинакова, что позволяет объяснить различия в скорости сшивания фаз при вулканизации различными в исходных концентрациях вулканизирующих веществ.

Сложная форма зависимости изменения концентрации поперечных связей от времени предполагает ингибирующее влияние промежуточных веществ. Наиболее вероятные механизмы реакций определялись по методике систематического кинетического анализа, исходя из общей схемы возможных химических реакций, происходящих при вулканизации [2, 3], с учетом концентрации эластичного наполнителя и вулканизирующих агентов. Для фазы резиновой смеси выбрана следующая схема реакций [4]:

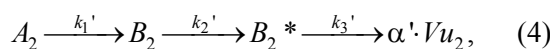
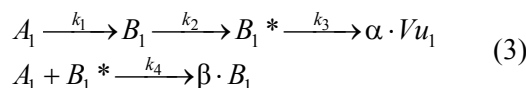


где МБТ – меркаптобензтиазол (продукт восстановления ДБТД); S<sub>8</sub> – молекула серы; ZnO – оксид цинка; МБТ – S<sub>8</sub> – Zn – МБТ – активный сульфорирующий агент; Каучук – S<sub>x</sub> – МБТ – продукт взаимодействия сульфорирующего агента с каучуком; Каучук – S<sub>z</sub><sup>•</sup> – пертильный радикал; ДБТД – дибензтиазолдисульфид; Каучук – S<sub>z</sub> – Каучук – тетра-функциональный узел вулканизационной сетки.

Для фазы эластичного наполнителя принята схема реакций:



В связи с этим была исследована модель серной вулканизации на основе схемы химических реакций, протекающих в параллельно в двух фазах:



где A<sub>i</sub> – вулканизирующий агент (МБТ – S<sub>8</sub> – МБТ или МБТ – S<sub>8</sub> – Zn – МБТ); B<sub>i</sub> – продукт его взаимодействия с каучуком (Каучук – S<sub>x</sub> – МБТ); B<sub>i</sub><sup>\*</sup> – пертильный радикал (Каучук – S<sub>z</sub><sup>•</sup>); Vu<sub>i</sub> – тетра-функциональный узел вулканизационной сетки (Каучук – S<sub>z</sub> – Каучук); α, β – стехиометрические коэффициенты. Индексы 1 и 2 соответствуют компонентам дисперсионной среды и дисперсной фазы. Диффузия молекул вулканизирующего агента в двухкомпонентной системе с химическими превращениями зависит от разности концентраций и скорости химических реакций:

$$\begin{cases} \frac{d[A_1]}{d\tau} = -D \cdot F \cdot ([A_1] - [A_2]) - \sum_{i=1,4} k_i [A_1], \\ \frac{d[A_2]}{d\tau} = D \cdot F \cdot ([A_1] - [A_2]) - \sum_{i=1,4} k_i' [A_2], \end{cases} \quad (5)$$

где D – коэффициент массопередачи; F – площадь раздела фаз, пропорциональна массовой доле ИВ; [A<sub>1</sub>] и [A<sub>2</sub>] – концентрация вулканизирующего агента в резиновой смеси и частицах вулканизата соответственно; k<sub>i</sub> и k<sub>i</sub>' – константа скорости реакции с участием вулканизирующего агента в фазах резиновой смеси и вулканизата.

В модели принято допущение, что для концентраций низкомолекулярных веществ, не превышающих нескольких процентов, равновесные концентрации компонентов в фазах не зависят от степени сшивания фаз, а скорость диффузии макромолекул эластомера пренебрежимо мала.

При исследовании вулканизации наиболее часто используются: дифференциальная сканирующая калориметрия, химический анализ и реометрия. Дифференциальная сканирующая калориметрия позволяет исследовать отдельные

компоненты вулканизирующей группы и их взаимодействие в бинарных и тернарных системах, но интерпретация данных, полученных при исследовании более сложных систем, затруднительна из-за возрастания размерности системы уравнений. Использование реометра с колеблющимся диском (кюрометра) основано на том, что концентрация вулканизационных связей пропорциональна модулю сдвига вулканизуемого образца. Степень отверждения может быть определена следующим образом:

$$X = (G'_t - G'_0) / (G'_\infty - G'_0), \quad (6)$$

где  $X$  – степень вулканизации;  $G'_t$  – модуль сдвига в момент времени  $t$ ;  $G'_0$  – модуль сдвига в момент времени 0;  $G'_\infty$  – модуль сдвига в конце реакции вулканизации.

Предполагалось, что механическое поведение системы описывается с помощью простых моделей, состоящих из двух компонентов с различными модулями упругости, например: модуль сдвига  $G$ , определяющий величину крутящего момента при испытаниях на реометре, подчиняется уравнению Takayanagi [5]:

$$G = \left( \frac{\varphi}{(1-\lambda) \cdot G_1 + \lambda \cdot G_2} + \frac{(1-\varphi)}{G_2} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где  $G_1$  и  $G_2$  – модули упругости компонентов – дисперсной среды и фазы соответственно;  $\lambda$  и  $\varphi$  – эмпирические параметры, отражающие характер смешения композиции, произведение которых равно объемной доле диспергированной фазы.

Исследования исходной и наполненной технической углеродом П-234 композиций на основе каучука СКС-30АРК, наполненных 0–50 мас. ч. измельченного вулканизата с размером частиц 0,25–0,50 мм, проводили на реометре Monsanto-100S. Кинетическая кривая для исходной резиновой смеси адекватно описывается уравнениями Корана [3, 4], но описание кинетики вулканизации наполненной крошкой композиции только уравнениями Корана не приводит к соответствию с экспериментальными данными.

В ходе вычислительного эксперимента был исследован ряд моделей. На рис. 1 представлены результаты моделирования для двух моделей с разными значениями коэффициента массопереноса между фазами.

Анализируя кинетические кривые для композиции Км, модель (б), учитывающая диффузию вулканизирующих веществ, позволяет описать возрастание крутящего момента после достижения технического оптимума вулканизации.

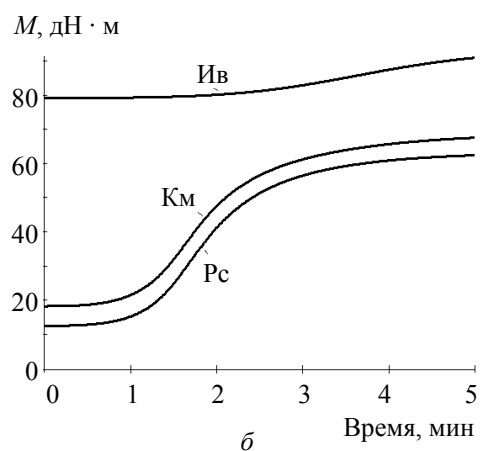
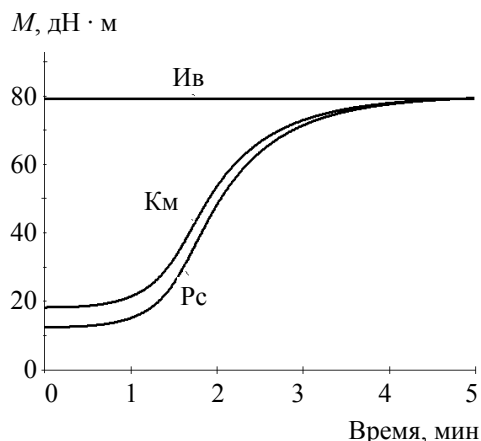


Рис. 1. Кинетика структурирования для моделей композита, наполненного

20 мас. ч. измельченного вулканизата:

а – в отсутствие массопереноса ( $D = 0$ );

б – в условиях массопереноса ( $D = 1$ );

Ив, Рс – степень структурирования измельченного вулканизата и резиновой смеси;

Км – средняя степень сшивания композита, в относительных единицах, приведенных к реометрической кривой для резиновой смеси

Для определения констант скорости отдельных стадий вулканизации реометрическая кривая была разделена на три области: индукционный период, формирование сетки поперечных связей между молекулами каучука, область реверсии вулканизационной сетки. В каждой из выбранных областей методом Корана [6] определили константы первой и второй стадий  $k_1$ ,  $k_2$  и отношение констант скоростей четвертой и третьей стадий  $k_4/k_3$  (таблица).

Полученные значения констант использовали в качестве начального приближения при последующем определении кинетических параметров реакций. Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений проводили методом Рунге – Кутты 5-го порядка. Решение обратной кинетической задачи проводилось методом Пауэлла для минимизируемого функционала  $\Phi(k)$ :



$$\Phi(k) = \sum_{i=1}^N w_i \sum_j \left[ y_{ij}(k, t_j) - x_{ij}(t_j) \right]^2, \quad (8)$$

где  $k$  – константы отдельных стадий реакции,  $N$  – число экспериментов, проведенных при различных концентрациях измельченного вулканизата;  $w_i$  – весовые коэффициенты;  $y_{ij}(k, t_j)$  – рассчитанные значения модуля сдвига;  $x_{ij}(t_j)$  – экспериментальные значения.

#### Эффективные значения констант скорости вулканизации наполненных ИВ резиновых смесей при 463 К

Содержание ИВ, мас. ч.	$k_1/k_1'$	$k_2/k_2'$	$k_3/k_3'$	$k_4/k_4'$
0,0	0,21/–	2,49/–	20,9/–	249/–
5,0	0,12/0,12	2,6/1,9	20,3/17,3	350/358
10,0	0,12/0,16	2,7/ 2,3	20,8/15,3	379/392
20,0	0,12/0,08	2,7/2,4	20,0/17,8	320/350
50,0	0,07/0,10	3,1/3,0	20,3/19,6	369/477

Средние относительные отклонения между моделью и экспериментальными значениями не превышают 2%.

Приведенное на рис. 2 решение системы уравнений (1)–(4) для смеси, содержащей 20 мас. ч. измельченного вулканизата, адекватно описывает экспериментальные данные (критерий Фишера,  $F = 235,3$ ).

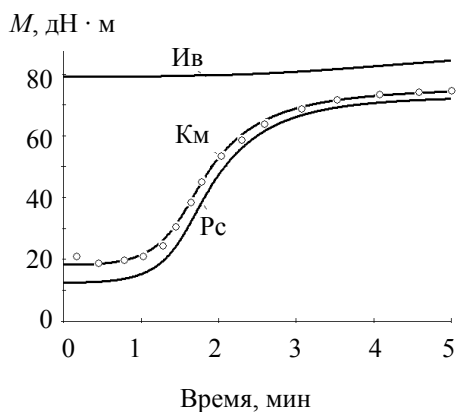


Рис. 2. Кинетика серной вулканизации при 463 К композиции из СКС-30АРКП, наполненной 20 мас. ч. ИВ:

○ – экспериментальные значения; ИВ, Рс – степень структурирования измельченного вулканизата и резиновой смеси; Км – средняя степень сшивания композита

**Заключение.** Исследования модели показали, что при исходном градиенте концентрации вулканизирующих агентов между фазами и близких константах скорости степень вулканизации фазы резиновой смеси, вулканизирующейся быстрее, к концу процесса оказывается ниже, чем в отсутствие диффузии. Проведенный качественный анализ модели позволил выявить механизм ускорения процесса вулканизации резиновых смесей в присутствии ИВ. При этом среднее значение модуля сдвига всей системы возрастает медленнее, чем при вулканизации в отсутствие массопереноса, а скорость вулканизации и общая степень сшивания композита в целом снижается.

Установлено, что формирование в ходе вулканизации неоднородной структуры химической пространственной сетки вблизи частиц влияет на прочность композиций, содержащих порошок вулканизата. Скорость сшивания ИВ меньше, но степень сшивания в конце процесса вулканизации оказывается выше. При этом средняя степень сшивания всей системы (Км) возрастает медленнее, чем при вулканизации в отсутствие диффузии вулканизирующих веществ.

#### Литература

1. Зачесова, Г. Н. Дисперсионный порошок регенерат и свойства резиновых смесей с его применением / Г. Н. Зачесова, И. К. Алексеева, Н. Л. Сахновский // Труды Международной конференции по каучуку и резине. – М., 1984. – С. 84.
2. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model / P. Ghosh [et al.] // Rubber Chemistry and Technology. – 2003. – Vol. 76, No. 3. – P. 592–693.
3. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
4. Coran, A. Y. Vulcanization. Part III–VI / A. Y. Coran // Rubber Chemistry and Technology. – 1964. – Vol. 37. – P. 689;
5. Coran, A. Y. Vulcanization. Part VII / A. Y. Coran // Rubber Chemistry and Technology. – 1965. – Vol. 38. – P. 1.
6. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.

Поступила 05.03.2013

УДК 678.028

**Т. И. Игуменова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**А. В. Чичварин**, кандидат химических наук, доцент (Московский ИСиС, филиал);  
**Д. Ю. Ряскин**, магистр (ВГУИТ); **К. В. Вишнеvский**, ассистент (БГТУ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ МОДИФИКАЦИИ СМЕСЬЮ ФУЛЛЕРЕНОВ**

Исследованы изменения свойств и структуры стиролакрилового пленкообразующего полимера при его модификации смесью углеродных фуллеренов, обнаружена взаимосвязь между изменением поверхностного натяжения растворов полимера и изменением шероховатости поверхности отвержденных пленок при модификации. Определены физико-механические свойства нового состава мастики для обработки поверхности металлоконструкций. Разработаны рекомендации и проведена практическая апробация готовой продукции для герметизации швов строительных конструкций.

Changes of properties and structure of styrene-acryl film-forming polymer are investigated at its modification by a mix of carbon fullerenes. The interrelation between change of a superficial tension of solutions of polymer and change of a roughness of a surface of the cured films at modification is found. Physic-mechanical properties of new composition of mastic for processing of a surface of metalwork are defined. Recommendations are developed and practical approbation of finished goods for sealing of seams of construction designs is carried out.

**Введение.** При проведении наружных работ для герметизации наружных поверхностей, швов и стыков строительных конструкций различных зданий и сооружений, а также для наружной обмазочной гидроизоляции строительных конструкций, резервуаров, трубопроводов применяют специальные полимерные мастики. Однако устойчивость к растрескиванию при эксплуатации существующих товарных марок подобных пленочных мастик невелика. Технология применения большинства подобных составов также имеет ряд недостатков, связанных с технологией их нанесения, а именно: большая трудоемкость и длительность производства работ, необходимость нагрева обрабатываемых поверхностей, нестабильность свойств изоляции при хранении и после высыхания, а также недостаточная липкость к грязной поверхности.

Выбор и использование герметика или мастики для заполнения строительных швов предоставляет возможность практически полностью обеспечить теплоизоляцию помещений, при этом герметик и мастика должны быть максимально экологичны и желателно недороги. Реставрация межпанельных швов стеновых конструкций проходит всегда с видимой стены жилья и практически всегда вручную. Для ремонта швов можно использовать любые материалы, но, как показала практика, оптимальным является использование сочетания полиуретанового и акрилового герметиков. Лучший герметик для швов, выходящих на внешнюю сторону – полиуретановый. Использование акрилового герметика дает гарантированную адгезию к разным строительным материалам и возможность работы при практически любой погоде.

Благодаря прекрасным декоративным свойствам и пластичности акриловых материалов мастики на их основе применяются преимущественно для заключительных работ. Акриловые материалы, мастики и герметики хорошо заполняют все объемы. Основная область применения акриловых композиций – это герметизация неподвижных или малоподвижных соединений. Имея отличную адгезию по отношению к таким материалам, как бетон, кирпичная кладка, древесина и штукатурка, герметики на основе акрила прекрасно справляются с заделыванием различных проблемных мест. Это щели между подоконником и стеной, локальные трещины в бетонных или кирпичных стенах, трещины в деревянных панелях или разошедшихся досках, щели по примыканиям деревянных оконных блоков к стеновому проему. Акриловый герметик довольно долго сохраняет свою эластичность, выдерживает сильные вибрации и легко поддается окраске и оштукатуриванию. Особенно удобно заделывать им неглубокие отверстия и трещины – герметик просто заливается внутрь и засыхает с образованием поверхности, легко поддающейся дальнейшим отделочным работам.

Ранее проведенными исследованиями [1, 2] показана возможность создания полимерных композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами путем их модификации наноматериалами.

Цель работы – оценить возможность создания пленкообразующих полимерных материалов с улучшенными технико-технологическими и эксплуатационными характеристиками.

**Основная часть.** В настоящем исследовании были проведены испытания однокомпонентной вязко-эластичной мастики на основе пленкообразующего стиролакрилового органорастворимого сополимера, модифицированной углеродным наноматериалом фуллеренового ряда. В качестве исходного полимера был выбран стиролакриловый сополимер марки Акрокам-23 с содержанием полимера по сухому остатку 56%, модификатором была выбрана смесь углеродных фуллеренов фракции C<sub>50</sub>–C<sub>92</sub> со следующим соотношением компонентов в смеси: C<sub>50</sub>–C<sub>58</sub> (14,69%), C<sub>60</sub> (63,12%), C<sub>62</sub>–C<sub>68</sub> (5,88%), C<sub>70</sub> (13,25%), C<sub>72</sub>–C<sub>92</sub> (3,06%). Акрокам-23 и смесь фуллеренов одинаково хорошо растворяются в толуоле, поэтому приготовленные композиции с различной концентрацией модификатора и оптимизация состава по содержанию компонентов проводилась по общепринятым методикам. Следует отметить, что введение раствора смеси фуллеренов вызывает изменение цвета композиции вследствие желто-коричневой краски раствора исходного продукта. Характеристика исходного продукта Акрокам-23 представлена в табл. 1.

Для оценки изменения поверхностных свойств полученных композиций при варьировании концентрации смеси фуллеренов в интервале от 0 до 0,03 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера (по сухому остатку) были проведены измерения поверхностного натяжения на приборе Дю Нуи, которые показали плавное снижение поверхностного натяжения при увеличении концентрации смеси фуллеренов. Анализ соответствующего изменения физико-механических свойств пленкообразующего сополимера при модификации смесью фуллеренов показал, что при оптимальном значении концентрации углеродного модификатора наблюдается явление снижения поверхностного натяжения пленки на 10 Н/м<sup>2</sup>, что подтверждает ранее выдвинутую нами гипотезу «разглаживания» поверхности пленочного покрытия, для визуального подтверждения которой были проведены снимки поверхности пленок методом сканирующей зондовой микроскопии на приборе «Nanoeeducator». Микроснимки (рис. 1) подтверждают резкое снижение шероховатости

пленок. Это явление позволяет предположить, что в результате модификации происходит уменьшение естественной усадки образца покрытия, свойственного всем полимерным материалам.

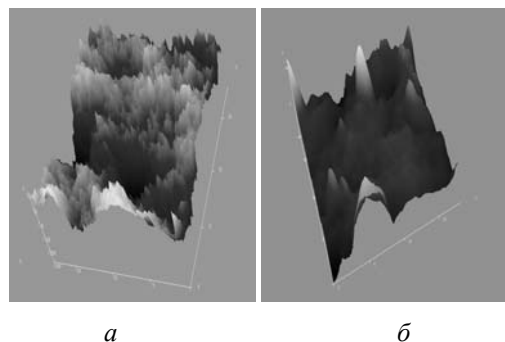


Рис. 1. Вид поверхности пленок до модификации (а) и после модификации (б)

«Разглаживание» поверхности образца с соответствующим уменьшением усадки полученной пленки формирует такое ценное свойство композиции, как липкость к поверхности обработки и повышение ее укрывистости, что приводит к уменьшению расхода мастики на единицу площади поверхности.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в варианте с 10-кратным прохождением луча через пробу и кристалл НПВО. Исследование проводили на ИК Фурье-спектрометре NICOLET 6700. Выбранный спектральный диапазон составил от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Для регистрации оптических характеристик использовали монолитные пленки каучуков полимеров толщиной около 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1%-ных растворов в толуоле. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 100°C в течение 24 ч. Исследуемые образцы в зависимости от вида обработки анализируемого стирольного каучука представлены в табл. 2.

Характерные спектры образцов полимеров представлены на рис. 2.

Таблица 1

Технические характеристики сополимера Акрокам-23

Наименования показателя	Значение
Цвет по йодометрической шкале, мг J/100 см <sup>3</sup> , не более	10
Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах	48–56
Условная вязкость при температуре (20 ± 0,5)°C по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с, в пределах	60–190

Таблица 2  
Исследуемые образцы полимера Акрокам

Номер образца	Наименование образца и вид обработки
1	Пленка товарного каучука (контрольный образец)
2	Пленка товарного каучука, подвергнутая термической обработке
3	Пленка товарного каучука, модифицированного смесью фуллеренов группы C <sub>50</sub> –C <sub>92</sub>
4	Пленка товарного каучука, модифицированного смесью фуллеренов группы C <sub>50</sub> –C <sub>92</sub> , подвергнутая термической обработке

Как видно из данных рис. 2, различия в спектрах образцов 1 и 3 незначительны. В результате термической обработки происходит увеличение интенсивности полос поглощения гидроксильных (3640 см<sup>-1</sup>) и карбонильных групп (1720 см<sup>-1</sup>) с одновременным уменьшением интенсивности остальных участков спектра, о чем свидетельствуют данные образцов 2 и 4. Это указывает на присоединение кислорода. Следует также отметить уменьшение и изменение интенсивности всех полос поглощения исследуемого полимера, модифицированного фуллереном, подвергнутого термической обработке (рис. 2, образец 4). Ввиду того что спектры характеризуются относительной сходимостью, для более детального исследования полученных результатов необходимо проведение дисперсионного анализа.

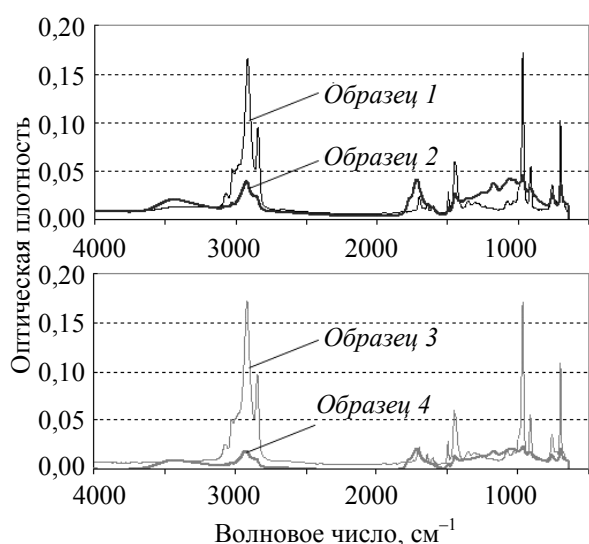


Рис. 2. Характерные спектры образцов

Обработку полученных спектральных данных проводили на основании однофакторного дисперсионного анализа, что позволило выявить особенности протекания химических реакций и связанных с ними процессов изменения

структуры полимеров под действием модификатора и агрессивных факторов, таких как термическое воздействие. Обработка данных проводилась по соответствующим категориям участков полученных ИК спектров, что показано в табл. 3.

Таблица 3  
Категории участков спектров

Группа (типы колебаний)	Волновое число, см <sup>-1</sup>
Деформационные CH <sub>2</sub> в виниле	от 904 до 995
Ножничные в CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	от 1406 до 1429
Валентные C=C в сопряженных системах	от 1593 до 1649
Валентные C=C без сопряжения	от 1650 до 1701
Валентные C–H в CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	от 2974 до 3061
Валентные OH и H связь	от 3128 до 3745
Валентные C=C и деформационные H <sub>2</sub> O	от 1554 до 1884

Обработка данных спектроскопии проводилась методом наименьших квадратов средних. Сравнивая данные рис. 2 (образцы 1 и 2), можно убедиться, что здесь статистически незначимые различия в спектрах, т. е. существенных изменений спектров в этом случае не выявлено. Спектры образцов 3 и 4 подобны по форме, но их разность статистически значима. Для образца 4, прошедшего все виды обработки, характерно подавление интенсивности всех видов колебаний. Анализ данных образцов 1 и 3 выявляет сильное подавление валентных колебаний связи C–H в метильной, метиленовой и метиновой группах, внеплоскостных деформационных в CH<sub>2</sub> и возникновение полос гидратации. Термообработка и модификация фуллеренами понижает интенсивности всех типов колебаний, включая систему с π-сопряжением. Понижение суммы колебаний C–H в углеводородных звеньях полимеров возможно объяснить стерическими эффектами, связанными с более плотной упаковкой полимерных звеньев и блоков, ростом молекулярной массы полимера. Но понижение не наблюдается для образца 3 исследуемого каучука, модифицированного смесью фуллеренов группы C<sub>50</sub>–C<sub>92</sub>, хотя термическая обработка также приводит к отмеченному понижению колебаний связи углерод – водород.

Таким образом, в исследуемой группе образцов товарного каучука Акрокам эффекты «гидратации» проявляются для всех проб, за исключением образца 3 товарного каучука, модифицированного смесью фуллеренов. «Осушающее» действие вводимого модификатора может заключаться в сорбционных свойствах

фуллеренов: вынос на поверхность молекул воды через водородные связи с  $\pi$ -сопряженной системой пятичленного цикла фуллерена с последующей их десорбцией при сушке. Фуллерены, добавленные в полимер, скорее всего, располагаются на его поверхности, взаимодействуя своей  $\pi$ -электронной системой с  $\pi$ -электронами бензольной структуры стирола.

В результате производственных испытаний опытной партии продукции при строительных работах был определен фактический расход модифицированной мастики при герметизации стыков и межпанельных швов. Он составил 0,20–0,35 кг/пог. м (с учетом усадки при высухании), сформированная фактическая условная ширина шва составила 30 мм, условная глубина заполнения – 3 мм, что существенно ниже существующих строительных норм.

Далее, при сравнительных испытаниях покрытий, нанесенных на бетонную стену здания, в естественных условиях атмосферного старения (южная сторона, август – ноябрь) было показано, что время до появления первых трещин для модифицированного покрытия увеличилось почти в три раза, что подтверждают полученные ранее данные о стабилизации фуллеренами процесса теплового старения диеновых полимеров [3].

Поскольку акриловые герметики представляют собой однокомпонентные составы, их можно использовать сразу после открытия упаковки. Они безвредны для человека и животных, не токсичны, не вызывают ожогов кожных покровов и пожаробезопасны, поэтому при работе с акриловыми герметиками нет необходимости в проветривании помещения и использовании перчаток или респиратора. При воздействии деформации растяжения акриловый герметик проявляет эластичность. Величина необратимой деформации составляет более 50% рабочей зоны образца. Амплитуда деформации при его эксплуатации не должна превышать десяти процентов от максимального удлинения. Если акриловый герметик используется для внутренних работ, то его свойства при растяжении особой роли не играют. При наружных работах предпочтение следует отдавать более эластичным уплотнителям, так как чем меньше жесткость герметика зависит от колебаний температуры, тем выше морозостойчивость соединения.

При температурных колебаниях окружающей среды акриловый герметик сохраняет все

свои свойства, в том числе остается эластичным и обеспечивает надежный контакт с материалами. Оптимальная температура эксплуатации акриловых герметиков находится в интервале температур от  $-20$  до  $+70^\circ\text{C}$ . Только в этом диапазоне температур герметик выдерживает многочисленные циклы замораживания-оттаивания и обеспечивает целостность шва, при этом лучше не использовать акриловый герметик вне отапливаемых помещений, так как возможно отслоение от материала основания.

**Заключение.** Результаты проведенных исследований по модификации стиролакриловых сополимеров смесью углеродных фуллеренов подтвердили полученные ранее результаты о комплексном влиянии углеродных нанонаполнителей на свойства диеновых полимеров. Таким образом, модификация стиролакриловых сополимеров смесью фуллеренов фракции  $\text{C}_{50}$ – $\text{C}_{92}$  позволяет в температурном диапазоне от  $-40$  до  $+40^\circ\text{C}$  повысить атмосферостойкость и долговечность покрытия без ухудшения клейкости к металлу и бетону, при этом работы по герметизации можно проводить без предварительной очистки поверхности. При необходимости поверх полученной герметичной пленки можно провести окрашивание всеми видами фасадных красок.

### Литература

1. Игуменова, Т. И. Модификация клеевых композиций на основе бутадиев-стирольных каучуков наносоединениями углерода / Т. И. Игуменова, А. В. Чичварин // Образование, наука, производство и управление: сб. тр. / Старооскольский технол. ин-т. – 2011. – Т. II. – С. 29–31.
2. Чичварин, А. В. Явление стабилизации теплового старения связующих на основе товарного полибутадиев смесью фуллеренов группы  $\text{C}_{50}$ – $\text{C}_{92}$  / А. В. Чичварин, Т. И. Игуменова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 4. – С. 142–144.
3. Чичварин, А. В. Термоокислительная деградация полибутадиев под влиянием смеси фуллеренов группы  $\text{C}_{50}$ – $\text{C}_{92}$  / А. В. Чичварин, Т. И. Игуменова, М. А. Гудков // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (часть 1). – С. 202–205.

Поступила 05.03.2013

УДК 678.029.46

**О. В. Карманова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**М. С. Щербакова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**Е. М. Борисовская**, аспирант (ВГУИТ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ**

Проведены исследования механических и оптических свойств полиметилметакрилатов, в том числе при добавлении вторичного сырья. Показана принципиальная возможность использования вторичных материалов при производстве изделий из ПММА. Установлено, что оптические свойства ухудшаются при введении вторичного ПММА более 10%.

Study of the mechanical and optical properties of PMMA, including the addition of recycled materials, have been conducted. The possibility of using recycled materials in the manufacture of products made of PMMA was shown. Found that the optical properties deteriorate with the introduction of secondary PMMA over 10%.

**Введение.** Полиметилметакрилат (ПММА), так называемое оргстекло, получаемый полимеризацией метилметакрилата или сополимеризацией его с другими мономерами акрилового ряда, отличается исключительно высокой прозрачностью, высокой температурой размягчения (90–140°C), хорошими механическими свойствами, которые могут существенно возрастать при вытяжке. Оргстекло обычно имеет хорошую стойкость к старению, т. е. механические свойства и светопропускание оргстекла практически не изменяются с течением времени под воздействием ультрафиолетовых лучей и атмосферного воздействия, поэтому изделия из оргстекла не требуют дополнительной защиты от УФ-излучения. Светопропускание оргстекла составляет до 92% видимого света, что больше, чем у любого другого полимерного материала [1]. Для цветного оргстекла при длительной наружной эксплуатации возможно изменение цвета в той или иной степени в зависимости от конкретного цвета и производителя материала. Основной эксплуатационный недостаток полиметилметакрилата – поверхностное растрескивание под действием механического напряжения в присутствии кислорода. На начальных стадиях этого процесса оно проявляется как помутнение («синева») материала, затем происходит рост трещин вплоть до разрушения изделия. Основными способами борьбы с микрорастрескиванием («серебрением») являются пластификация и ориентационная вытяжка полиметилметакрилата. При этом улучшается и комплекс прочностных характеристик.

**Основная часть.** Самый распространенный метод переработки ПММА – литье под давлением. На физико-механические и оптические свойства изделия влияют технологические па-

раметры, такие как температура расплава, длительность инъекции расплава, длительность подпитки пресс-формы (выдержка под давлением), температура пресс-формы и продолжительность охлаждения [2–3].

Влияние температуры расплава на величину литьевой усадки проявляется весьма неоднозначно. С определенной долей приближения можно сказать, что у аморфных полимеров (к таким относится ПММА) усадка несколько понижается с увеличением температуры. Возможно, что наблюдаемый эффект – следствие структурных изменений в полимере, происходящих при изменении длительности его пребывания в расплаве.

Температура пресс-формы – это наиболее важный параметр, который определяет не только качество и долговечность изделия, но и длительность цикла.

Термопласт ПММА имеет невысокую термостабильность и очень чувствителен к перегреву и перепаду температур пресс-формы.

В зависимости от метода и параметров процесса переработки в широких пределах могут изменяться характеристики светорассеяния одного и того же полимера. Сравнение блока ПММА, полученного полимеризацией в форме, с аналогичным по конфигурации блоком, изготовленным литьем под давлением, показало, что в последнем наряду с высоким значением двулучепреломления наблюдается резкое уменьшение оптической однородности, и он обладает повышенным светорассеянием. Величина светорассеяния в отливках из ПММА уменьшается с повышением температуры литья и возрастает с повышением температуры формы. Светопропускание образцов, полученных полимеризацией в форме, в 1,5–2,0 раза выше, чем отлитых под давлением.

## Основные свойства материалов

Свойства	Метод тестирования	Acrytex CM-205	PlexiglaX 8N
ПТР, 230°C, 3,8 г, г/10 мин	ASTM D1238	1,8	–
Плотность, 23/23°C, г/см <sup>3</sup>	ASTM D792	1,19	1,19
Водопоглощение, 24 ч при 23°C, %	ASTM D570	0,3	0,3
Прочность на изгиб, МПа	ASTM D790	110	115
Светопропускание, толщина 3 мм, %	ASTM D1003	92	92
Усадка при литье, %	ASTM D955	0,2–0,6	–
Относительное удлинение на предел текучести, 23°C, %	ASTM D638	5	5,5

На оптические свойства изделия при переработке ПММА влияют следующие факторы:

- впрыск расплава в холодную пресс-форму: температура пресс-формы должна быть стабильна и держать температуру около 60°C;
- недосушенный материал: используемая температура сушки на производстве ПММА 70–80°C в течении 2–3 ч;

- попадание посторонних включений, второго материала ПММА, полимерной пыли.

По физико-механическим характеристикам литое и экструзионное органическое стекло мало отличаются друг от друга – оба вида имеют достаточно высокие значения прочности при разрыве, ударостойкости, теплостойкости и влажностойкости. Вместе с тем литое оргстекло обладает более высоким качеством поверхности и оптической прозрачности, оно более ударопрочное и термостойкое, имеет лучшую химическую стойкость, лучше полируется. Кроме этого, литое оргстекло по сравнению с экструзионным оргстеклом имеет следующие особенности: более высокие температуры и более широкий температурный диапазон при термоформовании – примерно 150–190°C (вместо 150–170°C у экструзионного стекла); характеризуется изотропной реакцией на нагревание при усадке в 2% (вместо 6% у экструзионного стекла) во все направления, тогда как экструзия приводит к усадке различной степени в зависимости от толщины оргстекла и направления экструзии; меньше влияние концентраторов напряжений; меньше способность к склеиванию. Экструзионное оргстекло при повышенной температуре обладает большей пластичностью, что обуславливает более точное воспроизведение формы при сложной формовке.

Наилучшим методом получения изделий оптического назначения считается полимеризация в форме с оптическими поверхностями [4]. Данным методом изготавливают очковые и контактные линзы, зеркала, листы, стержни и т. п. При этом можно добиться минимальных значений внутренних напряжений и оптической неоднородности в деталях, а также отсутствия

окрашивания, высокого качества поверхностей деталей, которое определяется исключительно качеством поверхностей полимеризационной формы. При изготовлении полимерных линз за контрольные параметры принимают их фокусное расстояние и разрешающую способность. Однако полимеризация в форме отличается большой длительностью, вследствие чего применяется главным образом для получения изделий очень ответственного назначения.

Исследуемые материалы ПММА двух марок PlexiglaX 8N и Acrytex CM-205 близки по свойствам (см. таблицу) и при переходе с одного материала на другой в производстве того или иного вида изделий технологические параметры не изменяются. Следует отметить, что Acrytex CM-205 является более эластичным и меньше подвержен растрескиванию.

Оптические дефекты в органических стеклах могут возникать и усиливаться после их нагревания при формовании или ориентации [1]. Это явление, называемое оптической не-термостойкостью, вызвано неоднородностью процесса полимеризации при получении листов органического стекла. В результате различий в скорости реакции на отдельных участках полимеризующейся массы возникают и замораживаются внутренние напряжения, которые при прогреве при температурах выше температуры размягчения вызывают деформации органического стекла, приводящие к появлению оптических дефектов. Снижение оптического качества может происходить и при механической обработке органических стекол например, тепло, выделяющееся при осуществлении полировки, может привести к неоднородному расширению полимера.

При литье ПММА под давлением процесс необходимо проводить в строго заданных условиях, задавая температуру расплава материала  $T_p$ , температуру формы  $T_f$  и объемную скорость впрыска  $Q$  (или время заполнения). Ориентировочные режимы литья под давлением: температура расплава 200–230°C, формы 40–80°C, удельное давление литья 100–160 МПа, разность

температур цилиндра между соседними зонами 5–10°C. Температура изделия в момент извлечения из формы должна быть не выше температуры стеклования ( $T_{\text{И}} \leq T_{\text{С}}$ ), которая составляет 90–110°C в зависимости от марки, чтобы обеспечивалась достаточная жесткость изделий при раскрытии формы. Температура формы в соотношении с температурой расплава ( $T_{\text{р}} - T_{\text{ф}}$ ) влияет на скорость охлаждения расплава, поступающего в форму. Это сказывается на ориентации полимеров в поверхностном слое при заполнении формы, а следовательно, и на прочностных характеристиках изделия. К релаксации внутренних напряжений и улучшению оптической однородности приводит термообработка литых полимерных образцов при температуре, которая ниже  $T_{\text{С}}$  полимера. Напряжения в деталях из ПММА снижаются при длительном отжиге (кондиционировании) при 50–80°C в течение нескольких часов.

В ходе изучения влияние параметров процесса литья под давлением на оптические свойства получаемых деталей установлено, что разброс показателя преломления от среднеарифметического значения для ПММА в гранулах и деталях составляет до  $5 \cdot 10^{-4}$ . В процессе переработки оптическая однородность ПММА значительно ухудшается, что также объясняется ориентацией макромолекул, внутренними напряжениями, возникающими при литье.

При изготовлении деталей из термопласта ПММА образуется большое количество вторичного материала, который не добавляется к первичному материалу даже в количестве 10%, так как это приводит к недопустимому дефекту – мутность детали.

Проведены исследования свойств ПММА при добавлении к нему 7–9% вторичного материала, который измельчали в дробилке с низкими оборотами, после чего он подавался в бункер машины к первичному сырью. Полученные детали имели степень помутнения в допустимых пределах.

В ходе испытаний изделий с вторичным ПММА было выявлено, что в отдельных деталях

появляются черные вкрапления, что недопустимо при изготовлении изделий со светопропусканием  $\approx 80$ –90%. Данный дефект не удалось устранить технологически путем уменьшения температуры литья и скорости впрыска, продувки дробилки для исключения попадания посторонних материалов и т. д. По нашему мнению, это связано со структурной неоднородностью ПММА, в частности, с так называемой «сыпью». Данным термином обозначают мелкие бугорки и впадины, появляющиеся на поверхности органических стекол после нагревания при температуре, которая на 20–30°C превышает  $T_{\text{С}}$  полимера. Одна из причин данного дефекта – механические загрязнения (неорганические примеси), которые содержатся в исходном мономере и являются центрами образования «сыпи». Они появляются в ПММА на стадии его синтеза и выделения.

**Заключение.** В ходе изучения механических и оптических свойств ПММА установлено, что имеется принципиальная возможность использования в технологии отдельных изделий вторичного ПММА и требуется проведение дополнительных исследований.

#### Литература

1. Серов, В. Н. Полимерные оптические материалы / В. Н. Серов. – М.: НОТ, 2011. – 384 с.
2. Сглаживание наношероховатостей поверхности полиметилметакрилата вакуумным ультрафиолетом / Р. В. Лапшин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования (МАИК). – 2010. – № 1. – С. 5–16.
3. Бейдер, Э. Я. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Э. Я. Бейдер // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 30–44
4. Павлюченко, В. Н. Новый материал для контактных линз / В. Н. Павлюченко // Наука в Сибири. – 2005. – № 5. – С. 6.

Поступила 05.03.2013



УДК 678.675

**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. В. Касперович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**С. Н. Каюшников**, заместитель генерального директора (ОАО «Белшина»)

### **ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНОГО СОСТАВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН**

Приведены результаты исследований эластомерных композиций на основе натурального каучука, содержащих Vulcuren VPKA-9188. Данный ингредиент используют в качестве заместителя ускорителя серной вулканизации дифенилгуанидина. Введение исследуемого компонента позволяет снизить выделение анилина при эксплуатации резины, проводить вулканизацию с высокой скоростью и практически без реверсии. Анализ результатов исследований, полученных для резин, отличающихся составом вулканизирующих систем, показал, что структура вулканизатов практически одинаковая, а показатели по сопротивлению разрастанию трещин при многократном изгибе различаются в 1,1–1,4 раза. Такое различие, вероятно, связано с природой и плотностью поперечных связей, образующихся в объеме эластомерной композиции в процессе вулканизации. Применение исследуемого ингредиента в серийных рецептурах шинных резин требует корректировки состава и дозировки вулканизирующей системы.

Results of researches of elastomeric compositions on the basis of the natural rubber, containing a Vulcuren VPKA-9188 are given in this paper. This ingredient use as substitute of the accelerator of sulfuric curing of DFG. The addition of the component allows to lower aniline allocation at rubber usage, to carry out vulcanization with high speed and practically without reversion. It is established that addition of various vulcanization systems to rubber mixes influences technical properties of vulcanizates. The parameters of the crack growth resistance to the repeated flexing differ in 1.1–1.4 times. Such distinction probably is connected with the nature and density of the cross-linking bonds which are forming in volume of elastomeric composition in the course of curing. Application of studied ingredient in serial elastomeric composition of tire rubbers demands correction of composition and dosage of vulcanizing system.

**Введение.** Резина представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и различных химических добавок (ингредиентов). Ингредиенты необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессах их переработки (повышение пластичности, поперечное сшивание и др.), так и для придания резиновым изделиям определенных свойств [1]. В зависимости от назначения резиновой смеси и технологии изготовления из нее изделий состав и содержание ингредиентов существенно изменяется. Свойства резины на основе каждого конкретного каучука можно улучшить рецептурными приемами только до определенной степени, т. е. ингредиенты резиновой смеси лишь способствуют наиболее полной реализации свойств каучука. Каучук и ингредиенты неодинаково влияют на различные свойства резиновых смесей и резин. Поскольку в каждом конкретном случае важны не все, а лишь конкретные характеристики резиновых смесей и резин, то при составлении рецепта смеси выбирают прежде всего те ингредиенты, от которых больше всего зависят значения этих характеристик [2].

Причины изменения свойств полимерной композиции под действием механических сил,

которые определяют утомление и усталость, можно условно разделить на три вида:

1) возникновение свободных макрорадикалов в результате механического воздействия при деформациях;

2) механическая активация химических взаимодействий макромолекул каучука с компонентами резиновой смеси;

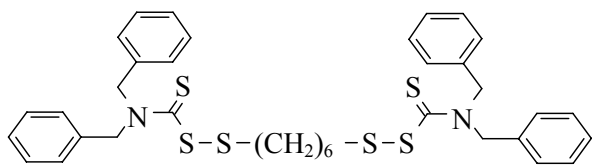
3) переориентация, переупаковка сегментов цепей и элементов надмолекулярных структур эластомера и частиц агломератов наполнителя под действием внешних сил.

Каждая из этих составляющих утомления играет основную или второстепенную роль в зависимости от конкретных свойств ингредиентов эластомерной композиции, природы, химической активности каучука и компонентов, содержащихся в матрице, режима механических воздействий и т. д. [3].

**Основная часть.** Расширение ассортимента ингредиентов для резиновых смесей, позволяющих улучшить свойства эластомерных композиций с целью повышения качества готового изделия, является актуальной задачей. В данной работе объектами исследований являлись эластомерные композиции, содержащие Vulcuren VPKA-9188.

Vulcuren VPKA-9188 используют в качестве заменителя ускорителя серной вулканизации дифенилгуанидина (ДФГ). Преимуществом использования данного ингредиента, в первую очередь, является экологический аспект. Введение данного вещества обеспечивает крайне низкий уровень выделения анилина по сравнению с ДФГ. Поэтому Vulcuren VPKA-9188 можно использовать в качестве ускорителя вулканизации для «зеленой» шины. К тому же, резиновая смесь, содержащая исследуемый ускоритель вулканизации, обладает меньшей вязкостью по Муни по сравнению с резиновой смесью, содержащей ДФГ, процесс вулканизации протекает с высокой скоростью и без реверсии, вулканизаты обладают большой твердостью по Шору А. Использование Vulcuren VPKA-9188 в качестве вторичного ускорителя в резиновых смесях с диоксидом кремния обеспечивает более быструю вулканизацию, лучшее сопротивление подвулканизации, схожую переработку в сочетании с цинковыми мылами, схожие механические свойства, более низкий коэффициент потерь.

Vulcuren VPKA-9188 (1,6-бис(N,N-добензилтиокарбамоилдитио)гексан) имеет следующее химическое строение:



Характер реометрической кривой вулканизации резиновых смесей показывает, что при наличии данного вещества не наблюдается реверсии вулканизации. Прочность образцов при растяжении достаточно высокая, теплообразование меньше по сравнению с образцами без Vulcuren VPKA-9188.

Исследования влияния нового ускорителя на упруго-деформационные свойства резин проводились в эластомерных композициях на основе натурального каучука (НК), содержащих технический углерод марки N330 в дозировке 43,0 мас. ч.

Существенной чертой реакций, протекающих при утомлении вулканизатов в условиях повышенных температур, является механическая активация термической диссоциации слабых связей сетки, обнаруживаемая при сопоставлении констант скорости статической и динамической ползучести в вакууме. Выяснение природы указанного явления привело к выводам, что механическая активация связана с гистерезисными потерями в резинах и обусловлена вкладом энергетической составляющей деформации слабых структур сетки, таких как

поперечные шивки. Влияние гистерезиса при повышенных температурах обратно тому, какое наблюдается при обычных температурах утомления. Механически активированная деструкция рассматривается как альтернатива физической релаксации неравновесно деформированных фрагментов вулканизационной сетки. Рост механических потерь в вулканизатах приводит к более высоким мгновенным напряжениям вследствие больших отклонений от равновесной высокоэластической деформации, что, в свою очередь, вызывает возрастание коэффициентов механической активации деструкции. Такое же влияние оказывает рост частоты и амплитуды деформации [4].

Результаты исследования резин на сопротивление разрастанию трещин при изгибе при повышенных температурах представлены в табл. 1. Испытания проводились при температуре 110°C.

Усталостное разрушение при повышенных температурах рассматривается как результат суммирования актов термомеханической и термоокислительной деструкции в устье наиболее опасного дефекта, превращающегося в очаг разрушения [4].

Таблица 1

**Результаты исследования сопротивления резин образованию и разрастанию трещин при многократном изгибе**

Принципиальное отличие	Сопротивление разрастанию трещин при изгибе, тыс. цикл.
<i>Вариант 1:</i> 1,0 мас. ч. серы 1,1 мас. ч. Сантокур TBBS 1,2 мас. ч. ДТДМ	6,00
<i>Вариант 2:</i> 0,75 мас. ч. серы 0,6 мас. ч. Сантокур TBBS 2,0 мас. ч. Vulcuren PKA-9188	5,50

В результате исследований выявлено, что с изменением состава вулканизирующей системы, а именно замены дитиодиморфалина (ДТДМ) на Vulcuren VPKA-9188, уменьшения дозировки вулканизирующего агента и основного ускорителя Сантокур TBBS, показатель сопротивления разрастанию трещин незначительно уменьшается (меньше чем на 10%). Так, для резины с полуэффективной вулканизирующей системой (вариант 1) количество циклов до образования трещины длиной 12 мм [5] составляет 6000 циклов, а для вулканизата, содержащего ускоритель Vulcuren VPKA-9188, данный показатель равен 5500 циклов.

В серных вулканизатах из-за ускорения актов термического распада слабых сшивок в условиях динамического нагружения окислительная деструкция, инициируемая этими актами, также ускоряется. В дефектных участках вулканизатов возникновение неравновесно растянутых сшивок и цепей более вероятно, чем в среднем по объему, поэтому разрастание дефектов, определяющее усталостную выносливость, обусловлено механически активируемыми разрывами сетки в устьях. Разрастание дефектов вызывается лишь механически активированными локальными разрушениями, скорость которых выше, чем в среднем по объему эластомерной композиции [4].

При равной термоокислительной стойкости худшими усталостными свойствами при повышенных температурах обладает резина с более высокими гистерезисными потерями даже при поддержании одинаковой и постоянной температуры испытаний. Обратная зависимость установлена для обычных температур [3, 4].

Для определения влияния нового ускорителя на структуру вулканизационной сетки были проведены исследования резин до и после воздействия циклических деформаций и температуры. Результаты исследования структуры вулканизатов представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Результаты исследования определения концентрации поперечных связей в вулканизатах

Показатель	Вариант 1	Вариант 2
До испытания		
$M_c$	4245	4092
$n \cdot 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup>	1,305	1,357
$v \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	2,17	2,25
После испытания		
$M_c$	4184	4136
$n \cdot 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup>	1,324	1,339
$v \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	2,20	2,22

*Примечание.*  $M_c$  – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями;  $n$  – количество поперечных связей, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> вулканизата;  $v$  – плотность поперечного сшивания.

Из полученных данных следует, что плотность поперечного сшивания эластомерных композиций на основе НК, содержащих полуэффективную вулканизирующую систему и систему с исследуемым ускорителем, практически одинакова. Исходя из строения ингредиентов, можно предположить, что структура вулканизатов содержит поперечные связи, схожие по своей природе. Известно [1], что уменьшение содержания серы и повышение дозировки ускорителей

вулканизации приводит к снижению сульфидности поперечной связи и способствует повышению теплостойкости резин. Полисульфидные связи под действием температуры склонны к распаду и перегруппировке, при этом ухудшается теплостойкость вулканизатов. Результаты исследований резин до и после воздействия циклических деформаций и температуры показали, что структура вулканизатов изменяется незначительно. Однако необходимо отметить, что в случае резины, содержащей полуэффективную вулканизирующую систему под действием температуры и многократных циклических деформаций, преобладающими являются процессы структурирования, приводящие к уменьшению средней молекулярной массы отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и повышению плотности поперечного сшивания. В случае же резины, содержащей Vulcuren VPKA-9188, наблюдается обратная тенденция, свидетельствующая о том, что под действием температуры и механических напряжений в объеме вулканизата преобладающими являются процессы деструкции. Вероятно, такое изменение структуры в условиях повышенных температур объясняется незначительными расхождениями в показателях сопротивления разрастанию трещин при многократном изгибе.

Следующая группа объектов исследования различалась составом вулканизирующей системы, а также дозировкой и маркой используемого наполнителя: N330, Ecorax 1670, Vulcan 1380.

Результаты исследования резин на сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе при повышенных температурах представлены в табл. 3. Испытания проводились при температуре 110°C.

Таблица 3  
Сопротивление разрастанию трещин исследуемых резин при многократном изгибе

Принципиальное отличие	Сопротивление разрастанию трещин при изгибе, тыс. цикл.
<i>Вариант 3:</i> 43,0 мас. ч. N330 1,2 мас. ч. ДТДМ 1,0 мас. ч. Сантокюр TBBS 0,2 мас. ч. Сантогард PVI	7,65
<i>Вариант 4:</i> 38,0 мас. ч. Ecorax 1670 0,8 мас. ч. Vulkuren VPKA-9188 1,0 мас. ч. сера	8,85
<i>Вариант 5:</i> 38,0 мас.ч. Vulcan 1380 0,8 мас.ч. Vulkuren VPKA-9188 1,0 мас. ч. Сантокюр TBBS 0,2 Сантогард PVI	10,50

При исследовании влияния различных типов технического углерода и состава вулканизирующей группы на сопротивление разрастанию трещин при изгибе было установлено, что наиболее высокие результаты наблюдаются для резины, содержащей Vulcan 1380 и комбинацию Vulkuren VPKA-9188 + Сантокур TBBS.

В табл. 4 представлены результаты исследования по определению плотности поперечной сшивки вулканизатов до и после воздействия многократных циклических деформаций.

Таблица 4  
Результаты исследования по определению концентрации поперечных связей

Показатель	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5
До испытания			
$M_c$	3924	4655	4557
$n \cdot 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup>	1,412	1,190	1,216
$v \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	2,34	1,98	2,02
После испытания			
$M_c$	3615	4211	4181
$n \cdot 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup>	1,555	1,316	1,326
$v \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	2,58	2,19	2,20

На основании полученных данных выявлено, что наибольшую плотность поперечного сшивания имеют вулканизаты, содержащие эффективную вулканизирующую систему (вариант 3); вулканизаты, содержащие исследуемый ускоритель вулканизации и новые марки технического углерода, характеризуются практически одинаковыми значениями плотности поперечного сшивания и количеством поперечных связей, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> вулканизата. Такая зависимость наблюдается и при исследовании образцов после испытания на многократный продольный изгиб. Следует отметить, что для всех исследуемых резин после воздействия температуры и циклических деформаций наблюдается уменьшение средней молекулярной массы отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и повышение плотности поперечного сшивания, что свидетельствует о протекании процессов структурирования.

Анализ результатов исследований, полученных для резин, содержащих исследуемый ускоритель, показал, что структура вулканизатов практически не различается, а показатели по сопротивлению разрастанию трещин при многократном изгибе отличаются в 1,2 раза. Вероятно, такое различие связано с природой поперечной связи, так как при высоких температурах поперечные связи с меньшей сульфидностью обладают большей теплостойкостью.

**Заключение.** Таким образом, в результате исследований установлено, что использование Vulkuren VPKA-9188 (1,6-бис(N,N-добензилтиокарбамоилдитио)гексана) в составе вулканизирующей системы способствует образованию достаточно прочных поперечных связей. Применение нового ускорителя вулканизации позволит значительно улучшить экологические проблемы, возникающие в результате проведения процесса вулканизации. Однако для использования данного вещества в серийных рецептурах шинных резин необходимо проведение корректировки состава вулканизирующей группы.

### Литература

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шервядев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.
2. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.
3. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для вузов / Н. К. Барамбойм; под общ. ред. А. А. Рогайлиной. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
4. Токарева, М. Ю. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин / М. Ю. Токарева, С. М. Кавун, А. С. Лыкин; под ред. В. Л. Штерн. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 68 с.
5. Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой: ГОСТ 9983–74. – Введ. 07.01.74. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 9 с.

Поступила 05.03.2013

УДК 678.046.8

**В. Д. Полоник**, младший научный сотрудник (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
С ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ**

Исследовано влияние продукта пиролитического синтеза политетрафторэтилена марки «Форум» на свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50. Выявлено, что модифицирующая добавка способствует снижению вязкости эластомерных композиций, ускорению процессов релаксации и вулканизации, повышению теплостойкости и сопротивления истиранию вулканизатов.

The effect of the product of pyrolytic synthesis "Forum" on the properties of the elastomer compositions based on EPDM rubber are investigated. It is established that introduction of modifying agent promote of viscosity reduction, cutting time attainment of optimum cure and improve the technical properties of vulcanizates.

**Введение.** Среди разнообразия полимерных материалов эластомеры, создаваемые на основе каучуков и их комбинации, занимают уникальное место. Они представляют собой единственные материалы, способные к большим обратимым деформациям в широком диапазоне температур, обладают высокими прочностью, износо- и влагостойкостью, а также рядом других ценных качеств [1]. Вместе с тем для повышения работоспособности резиновых изделий наряду с совершенствованием конструкции и технологии изготовления большое значение имеет повышение качества резин, которое может быть достигнуто как применением новых типов эластомерных материалов, так и более рациональным путем – использованием традиционных материалов в качестве модификаторов. Модификация резин позволяет целенаправленно регулировать технические свойства эластомерных композиций и вулканизатов на их основе в зависимости от условий эксплуатации готовых изделий [1].

**Основная часть.** Целью работы было исследование влияния продукта пиролиза политетрафторэтилена (ультрадисперсный политетрафторэтилен, УПТФЭ) марки «Форум» на свойства эластомерных композиций.

Объектом исследований являлась наполненная эластомерная композиция на основе синтетического этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50. В качестве вулканизирующей системы была использована комбинация серы (1,75 мас. ч), тиурама Д (1,75 мас. ч), каптакса (0,75 мас. ч) и диметилдитиокарбамата цинка (1,75 мас. ч). Наполнителем являлась комбинация марок технического углерода П-514 и П-803 в дозировке 66,15 мас. ч. каждая. Модифицирующая добавка вводилась в дозировках от 0,1 до 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Объектом сравнения

являлась эластомерная композиция, не содержащая добавку.

Определение вязкости исследуемых композиций проводили на вискозиметре Муни MV2000 по ГОСТ 10722–76, а параметры кинетики вулканизации – на виброреометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535–84. Определение стойкости к термическому старению определяли по изменению физико-механических показателей в соответствии с ГОСТ 270–75 и ГОСТ 9.024–74. Согласно ГОСТ 426–77 проводили исследования по определению сопротивления истиранию при скольжении по абразивному полотну.

Влияние модифицирующей добавки на параметры вулканизационной сетки оценивали по значениям концентрации поперечных связей и плотности поперечных сшивок, рассчитанных по уравнению Флори – Ренера на основании данных равновесного набухания в толуоле при температуре  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  [2]:

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

где  $M_c$  – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль;  $V_r$  – объемная доля каучука в набухшем вулканизате, м<sup>3</sup>/моль;  $V_0$  – молярный объем растворителя, м<sup>3</sup>/моль;  $\chi$  – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие между каучуком и растворителем.

Добавка «Форум» представляет собой порошок, единичные частицы которого склонны к образованию агломератов и более крупных ассоциатов, которые являются непрочными структурами и разрушаются под слабым внешним воздействием. На рис. 1 представлен электронный снимок поверхности добавки.

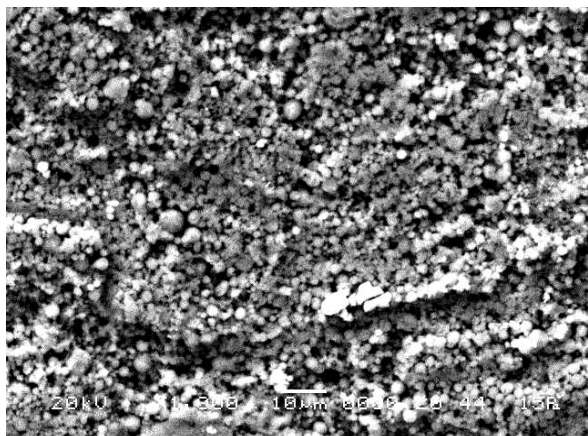


Рис. 1. Электронный снимок поверхности УПТФЭ

Исследования показали [3–6], что частицы порошка содержат в составе низко- и высокомолекулярные фракции политетрафторэтилена, причем молекулы низкомолекулярной компоненты содержат концевые фторолефиновые группы с двойными связями ( $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ), а также боковые трифторметильные группы  $-\text{CF}_3$ . Содержание указанных концевых групп зависит от условий протекания процесса пиролиза блочного политетрафторэтилена.

Показатель вязкости резиновых смесей является одной из важнейших характеристик их реологических свойств, а также определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [7]. В табл. 1 представлены результаты определения вязкости по Муни исследуемых эластомерных композиций.

Таблица 1

**Вязкость исследуемых эластомерных композиций**

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вязкость по Муни, усл. ед.	Коэффициент релаксации
0	49,8	0,62
0,1	47,4	0,64
0,2	45,9	0,64
0,3	46,4	0,64
0,4	45,8	0,64
0,5	45,6	0,65

В результате исследований было установлено, что введение в эластомерные композиции фторсодержащей добавки способствует снижению из вязкости. Так, минимальное значение данного показателя (45,6 усл. ед. Муни) достигается при дозировке 0,5 мас. ч., тогда как вязкость композиции сравнения

составляет 49,8 усл. ед. Муни. При этом наблюдается ускорение протекания процессов релаксации сдвиговых напряжений. Так, коэффициент релаксации композиции, содержащей 0,5 мас. ч. УПТФЭ, составляет 0,65, тогда как у немодифицированного образца – 0,62.

Снижение вязкости эластомерных композиций и ускорение протекания релаксационных процессов, вероятно, обусловлено наличием низкомолекулярной фракции, облегчающей ориентацию макромолекул каучука под действием приложенной нагрузки.

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является соединение (сшивание) макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку. При этом свойства таких сеток во многом зависят от распределения и концентрации химических связей, средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения каучука [8].

При исследовании кинетики вулканизации эластомерных композиций (табл. 2) было выявлено, что введение ультрадисперсного политетрафторэтилена способствует снижению времени достижения оптимума вулканизации. Так, наименьшим значением показателя, равным 30,2 мин, обладают композиции, содержащие 0,3 мас. ч исследуемой добавки, тогда как у образца сравнения – 31,9 мин.

Таблица 2

**Кинетика вулканизации эластомерных композиций**

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Время достижения оптимума вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дНм/мин
0	31,9	2,3
0,1	31,0	2,1
0,2	30,6	2,3
0,3	30,2	2,3
0,4	30,4	2,2
0,5	30,7	2,3

Исследования по определению концентрации поперечных связей (рис. 2) показали, что применение ультрадисперсного политетрафторэтилена во всех дозировках способствует повышению значения данного показателя.

При этом максимальное значение параметра концентрация поперечных связей, равное  $7,22 \cdot 10^{-19}$  моль/см<sup>3</sup>, достигается при дозировке 0,4 мас. ч. исследуемой добавки, тогда как данный показатель у образца сравнения равен  $6,1 \cdot 10^{-19}$  моль/см<sup>3</sup>.

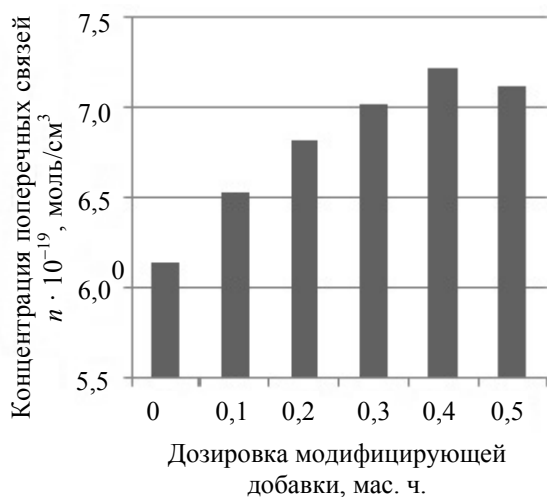


Рис. 2. Концентрация поперечных связей исследуемых композиций

Под действием повышенных температур происходят необратимые изменения в структуре вулканизата, связанные с окислением полимерных цепей матрицы и образованием радикалов. Данный процесс характеризуется степенным изменением физико-механических показателей (условной прочности при растяжении  $\delta_\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\delta_\epsilon$ ) эластомерных композиций. С целью определения теплостойкости исследуемые вулканизаты были подвергнуты тепловому старению в термостате в течение 72 ч при температуре 125°C. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Изменение физико-механических показателей эластомерных композиций**

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	$\delta_\sigma$ , %	$\delta_\epsilon$ , %
0	17,09	-61,90
0,1	19,04	-57,14
0,2	18,73	-56,10
0,3	26,35	-55,81
0,4	21,23	-51,22
0,5	27,05	-53,33

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что введение продукта «Форум» в эластомерные композиции на основе этиленпропиленового каучука приводит к повышению термостабильности вулканизатов.

Следует отметить, что показатель относительного удлинения при разрыве у образцов, содержащих модифицирующую добавку, в процессе старения снижается в меньшей степени по сравнению с немодифицированными образцами. Так, изменение относительного удлинения при разрыве вулканиза-

тов, содержащих 0,4 мас. ч. УПТФЭ, составляет – 51,2%, тогда как снижение данного показателя у образцов сравнения составило –61,9%. При этом наблюдаются рост условной прочности при растяжении, обусловленный процессами сшивания и рекомбинацией макрорадикалов, образующихся в процессе теплового старения композиции.

Повышение термостабильности, по-видимому, обусловлено взаимодействием активных концевых групп модифицирующей добавки с компонентами эластомерной композиции, вследствие чего за счет увеличения плотности сшивки происходит снижение кинетической энергии макрорадикалов полимерной матрицы, что препятствует деструктивным процессам и снижению эластичности образцов.

Износ резин вследствие трения о различные поверхности является основной причиной выхода из строя резинотехнических изделий. При этом на истираемой поверхности появляются полосы, совпадающие с направлением скольжения. В данном случае износ обусловлен тем, что твердые грани контртела проводят царапание (микрорезание) поверхностного слоя резин [9]. Вследствие этого основным способом снижения износа и повышения работоспособности готовых изделий является повышение сопротивления истиранию за счет применения антифрикционных добавок различной природы, в том числе и фторсодержащих.

На рис. 3 представлены результаты определения сопротивления истиранию при скольжении по абразивному полотну.

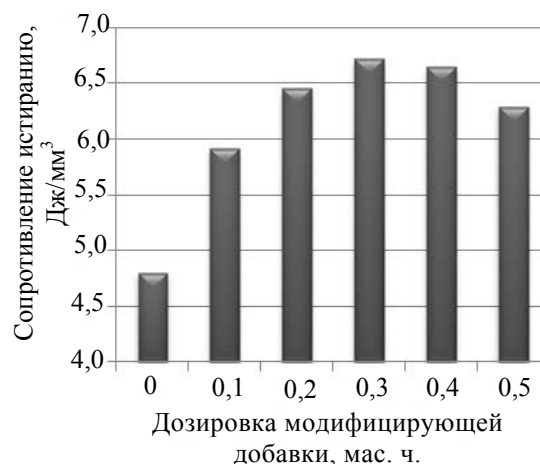


Рис. 3. Сопротивление истиранию исследуемых композиций

Анализ представленных данных показывает, что применение ультрадисперсного политетрафторэтилена в качестве модифицирующей добавки позволяет повысить сопротивление истиранию исследуемых композиций. При этом максимальной износостойкостью обладают

образцы, содержащие 0,3 мас. ч. исследуемой добавки. Так, значение показателя сопротивления истиранию при данной дозировке составляет 6,72 Дж/мм<sup>3</sup>, тогда как у образца сравнения – 4,8 Дж/мм<sup>3</sup>.

Повышение износостойкости вулканизатов, содержащих продукт пиролиза политетрафторэтилена, вероятно, связано с распадом частиц добавки на нанопленки [10], которые, заполняя микротрещины на поверхности образцов, выравнивают задиры и шероховатости и тем самым способствуют снижению глубины внедрения выступов на абразивной поверхности.

**Заключение.** Таким образом, модификация эластомерных композиций фторсодержащими соединениями, в том числе продуктами пиролиза политетрафторэтилена, является эффективным способом регулирования технологических свойств смесей и технических свойств готовых изделий. При этом улучшаются такие свойства, как термостабильность и износостойкость. Наилучшим комплексом свойств обладают композиции, содержащие 0,4 мас. ч. ультрадисперсного политетрафторэтилена.

#### Литература

1. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]; под общ. ред. Л. М. Сергеева. – Киев: Наукова думка, 1989. – 232 с.
2. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
3. Свойства фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода / Ю. Е. Вopilov [и др.] // Высокомолекулярные соединения серия А. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 842–850.
4. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термозодинамическим способом / В. М. Бузник [и др.] // Перспективные материалы. – 2002. – № 2. – С. 69–72.
5. Морфологическое строение продуктов пиролиза ультрадисперсного политетрафторэтилена / В. Г. Курявый [и др.] // Перспективные материалы. – 2002. – № 6. – С. 71–73.
6. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение: монография / С. В. Авдейчик [и др.]; под общ. ред. В. А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2012. – 339 с.
7. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
8. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 287 с.
9. Истирание резин / Г. И. Бродский [и др.]. – М.: Химия, 1975. – 240 с.
10. Ермаков, С. Ф. Влияние смазочных материалов и присадок на триботехнические характеристики твердых тел. Часть 1. Пассивное управление трением (обзор) / С. Ф. Ермаков // Трение и износ. – 2012. – Т. 33, № 11. – С. 90–111.

Поступила 05.03.2013



УДК 667.633.2

**Э. Т. Крутько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси,  
доктор химических наук, професор, заведующий кафедрой (БГТУ)

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

Статья посвящена вопросам получения и исследования свойств материалов на основе промышленно производимых полиимидов различного химического строения, в том числе и химически модифицированных реакционноспособными полифункциональными соединениями, которые в настоящее время применяются в различных отраслях новой техники и технологии. Наличие в макромолекулах полиамидокислот реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминогрупп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения полиимидных материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров, что расширяет области их практического использования.

Article is devoted to receiving and research of materials on the basis of industrially made different kind of polyimide, including chemical modifying by reactivity polyfunctional compounds. Existence in macromolecules of polyamide acids reactive carboxyl, amide and amino groups, capable to interact with multifunctional monomeric and oligomeric modifiers, gives the chance of receiving the polyimide materials possessing properties of sewed polymers. As a result, provides improvement of strength properties and thermal characteristics of a new polymeric materials for practical aims.

**Введение.** Вся предыстория поисков термостойких полимеров привела к убеждению, что наиболее удачной можно считать жесткую структуру, которая состоит из бензольного кольца, прочно соединенного с двумя пятичленными азотсодержащими циклами. Полимеры такого типа получили общее название – ароматические полиимиды (ПИ).

Уже на протяжении 60 лет полимеры этого класса остаются наиболее универсальными из термостойких полимеров по комплексу уникальных характеристик. Они прочно удерживают первенство среди материалов, из которых в настоящее время произведен огромный ассортимент изделий для всех отраслей науки и техники. На основе полиимидов получают пленки, волокна, покрытия, лаки, пластмассы, мембраны, композиты, связующие, пено- и пороматериалы. Каждый из них может работать в термоэкстремальных условиях [1–5].

**Основная часть.** Пленки из полиимидов явились первым коммерческим материалом, использованным для создания высокотермостойких диэлектриков. В настоящее время выпуск полиимидных пленок в мире находится на уровне более 1000 т в год. Их используют в качестве изоляции электротехнических изделий – кабелей, генераторов, электродвигателей и других узлов и деталей, эксплуатируемых при повышенных температурах [6–7].

Высокая стабильность поверхностных слоев полиимидных пленок определяет их преимущественное использование для изготовления ре-

зисторов. Разброс показателей сопротивления по поверхности у полиимидных пленок в 3 раза ниже, чем у ситалловых подложек.

Полиимидные пленки используют при изготовлении нагревательных элементов к приборам, термостойких покрытий печатных плат, проводов и кабелей. Защитная пленка с адгезивным покрытием предохраняет от коррозии проводящий рисунок гибких печатных схем, предупреждая короткие замыкания и случайные контакты проводников с металлическими поверхностями аппаратуры.

Необходимо отметить, что потребность в пленочных покрытиях в области микроэлектроники резко возросла за последние годы. При этом особое внимание уделяется ультратонким пленкам с низким значением диэлектрической постоянной.

Некоторые из полиимидных пленок обладают оптической прозрачностью в видимой и УФ областях спектра. Это позволяет использовать их в оптической телекоммуникационной технологии.

На основе полиимидов производят световоды и микрофильтры. Ряд из полиимидных пленок и пленочных покрытий используется в жидкокристаллических системах различных дисплеев.

Большое значение в беспроводных коммуникационных системах, а также в сфере производства различных сопротивлений и конденсаторов представляют металлизированные полиимидные пленки. Сфера их применения выходит

за рамки электронесущих конструкций, и особенно там, где необходимо использовать прочные, гибкие и термостойкие подложки для зеркал, экранов и отражателей энергетических потоков широкого спектра. Полиимидные пленки с помощью клея можно соединять с металлической фольгой либо напылять металл непосредственно на поверхность пленки. В некоторых случаях металл вводится в полиимидную пленку на стадии форполимера. Например, определенные количества золота или серебра вводятся в качестве тонкой дисперсии в раствор полиамидокислоты. После ее имидизации и обработки поверхности получают пленку с однородным распределением металла по всему объему [8–9].

Что касается поверхностной металлизации, то полиимидные пленки находят применение в космической технике, зеркальных покрытиях деталей солнечных батарей и гелиотехнического оборудования, а также при создании многослойных защитных тканей для костюмов космонавтов, пожарных и аварийных бригад горячих цехов и атомных станций.

Особое внимание уделяется сейчас эксплуатации сверхтонких пленок Лэнгмюра – Блуджет (ЛБ). Полиимидные пленки ЛБ широко применяются в конструкциях трехслойных фотодиодов, в фотолитографических целях, при стабилизации знакопеременных напряжений в коммутационных системах памяти. Необходимо отметить, что в качестве фоточувствительных элементов как негативного, так и позитивного типов требуются растворимые полиимиды. Это направление в области полиимидных материалов считается одним из приоритетных.

Нельзя не остановиться и на полиимидных волокнах.

В период интенсивных поисков новых термостойких волокнообразующих полимеров в бывшем Советском Союзе известными учеными в области полимерной химии – академиком В. В. Коршаком, член-корреспондентами РАН М. М. Котоном, А. Н. Праведниковым и многими другими – были заложены теоретические основы создания полиимидных волокон, которые были успешно реализованы в промышленном масштабе. До сих пор термостойкое волокно Аримид Т остается наиболее термостойким синтетическим волокном. Диапазон его работоспособности  $-27 \dots +450^\circ\text{C}$ . Эти волокна негорючи, полностью сохраняют эластичность и прочностные характеристики при температуре жидкого азота. Это единственные волокна, которые выдерживают без существенного изменения эксплуатационных свойств суммарные дозы ядерного и ультрафиолетового облучения до 3000 Мрад. Для полиимидных волокон и тканей характерно практически полное восста-

новление упругих деформаций при повышенных температурах.

Сочетание уникальных свойств ПИ волокон позволяет использовать их для аппаратуры, работающей длительное время при повышенном уровне радиации и температуры; для армирования резинотехнических изделий, стеклопластиков, многослойных конструкционных материалов; для изготовления спецодежды для работающих в зоне высокой радиационной активности и высоких температур, для создания объемных фильтров для очистки горячих газов и агрессивных жидкостей. Из волокон получают световоды для волоконной оптики. Здесь хотелось бы подчеркнуть, что в разработке полиимидных волокон самое непосредственное участие принимал известный ученый в области полимеров доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов (ТНС и ППМ) Н. Р. Прокопчук.

В Республике Беларусь проводились и проводятся исследования по синтезу новых полиимидов, получению на их основе волокон и пленок, изучению их свойств на базе Института физико-органической химии национальной Академии наук Беларуси и БГТУ. Результаты исследований явились предпосылкой создания новых материалов для микроэлектроники и внедрения их в технологию производства больших и сверхбольших интегральных схем на ПО «Интеграл» с существенным экономическим эффектом.

Одним из приоритетных направлений в области создания перспективных полиимидных материалов является получение пеноматериалов. Уникальные качества полиимидов привлекли особое внимание разработчиков пеноматериалов для создания защитных конструкций для высокоскоростных аппаратов и в первую очередь для воздушных и космических кораблей. Задача защиты экипажа этих кораблей, а также научной аппаратуры при беспилотном варианте полета разрабатывалась задолго до реализации полетов со скоростями порядка десятков тысяч километров в час. Основными требованиями к такой защите являются повышенная термо- и огнестойкость, низкая плотность внутренней обшивки кабин, гибкость и упругость различных элементов изоляции и возможность использования многослойной изоляции в бесшовном варианте сшивки отдельных деталей. В случае чрезвычайных экстремальных ситуаций пеноизоляция не должна гореть, выделять токсичные продукты термодеструкции полимера и дым. Наиболее подходящими полимерами, отвечающими этим требованиям, являются полиимиды. Для их получения были разработаны специальные технологические

приемы. С учетом конкретных параметров изделий пеноматериалы из полиимидов могут обладать широким набором различных характеристик (плотностью, термо-, огне- и акустической стойкостью, деформационно-прочностными характеристиками и экологичностью).

Пенополиимиды используют при производстве изоляционных панелей для обшивки кабин сверхзвуковых самолетов и пилотируемых космических кораблей.

В беспилотных летательных аппаратах (спутниках) термический режим эксплуатации полимера предусматривает интервал от  $-60$  до  $+180^{\circ}\text{C}$ , механические нагрузки в 3 раза превышающие перегрузки, которые допустимы при запуске пилотируемых кораблей, а радиационный фон зависит от конкретных условий работы спутника. Пенополиимидная защита обеспечивает бесперебойную теле- и радиокоммуникацию, надежное сохранение научной информации и слаженную работу всего электрического, электронного и оптического оборудования космических лабораторий.

Сегодня существуют реальные прогнозы создания в космосе крупногабаритных конструкций высокой прочности и минимальной массы путем использования армированных полых углеволокон, соединенных с ультратонкими полупроводниковыми полиимидными гибридными пленками. Такие решения позволяют создавать солнечные батареи огромной мощности для обслуживания различных космических аппаратов.

Пенополиимиды широко применяются в микроэлектронике в качестве диэлектриков с очень низкой диэлектрической постоянной, защитных сенсорных покрытий, стресс-буферов для компенсации вибрационных нагрузок многих компонентов интегральных схем при экстремальных ситуациях.

Однако в ряде случаев несмотря на достижение основных необходимых параметров пригодности этих материалов, отвечающих жестким требованиям, возникают дополнительные проблемы, требующие их дальнейшего усовершенствования. Одним из путей решения проблемы является химическая модификация полиимидов.

Выдающиеся свойства полиимидов позволили в последние годы создать и внедрить в производство новое поколение мембран, которые используются при разделении газов, паров и жидкостей. Полиимидные мембраны отличаются исключительно высокой стойкостью почти ко всем химическим агентам. Их термостойкость позволяет проводить процессы разделения в течение длительного времени при высоких температурах, а высокая селективность не-

заменима для газоразделения. Возможность получать высокоселективные и в тоже время проницаемые для воды и органических веществ мембраны обусловлена особым молекулярным дизайном полиимидов. Реализация такой задачи на макромолекулярном уровне возможна тогда, когда разработаны методы синтеза структур с хорошо сочлененными жесткими участками основной цепи полимера, которые в свою очередь создают калиброванную межцепную упаковку с очень узким распределением свободного объема.

Фундаментальные теоретические разработки и богатейший опыт практического синтеза полиимидов многочисленными приемами поликонденсации [10–13] позволили на практике использовать более сотни полиимидов различного химического строения для создания мембран многообразного функционального назначения. Полиимидные мембраны демонстрируют наивысший эффект при очистке и разделении газовых смесей, в особенности «простых газов», таких как водород, гелий, диоксид углерода и некоторых других газов нефтехимического производства.

Последние исследования в области полиимидных мембран показали, что благодаря их высокой стабильности и химической инертности они перспективны даже в медицинской промышленности для создания искусственных органов. Например, мембраны из фторированных полиимидов опробованы в аппарате искусственного легкого. Этот материал для сосудистой оксигенации по сравнению с силиконовыми покрытиями показывает 4-кратное улучшение газообмена по кислороду и углекислому газу и хорошую совместимость с элементами крови.

В настоящее время лидерами в индустрии полиимидных мембран являются Япония и США.

В настоящее время ежегодно патентуется до 500 самых разнообразных композиционных материалов и изделий широкого профиля применения, получаемых на основе полиимидных пластических масс, в которых содержание полиимидов и их производных колеблется от 5 до 100%.

К примеру, созданы прочные и термостойкие композитные материалы с рабочими температурами до  $500^{\circ}\text{C}$ . Такие композиционные имидопласты используются в изделиях аэрокосмического назначения: для законечников головных частей и передних кромок крыльев сверхзвуковых самолетов, газовых рулей, сопловых вкладышей, деталей газохода ракетных и авиационных двигателей.

В Японии разработан полиимид марки АУРУМ, который отнесен к разряду суперконструкционных пластмасс. Он устойчив без потери

массы до 500°C, стоек к радиации и инертен почти ко всем реагентам. Основные области применения этого полиимидного композиционного материала – конструкционные элементы и детали скольжения.

Как заменители алюминиевых и титановых сплавов имидопластики с углеродными наполнителями конкурентноспособны при изготовлении деталей и механизмов в автостроении, работающих при высоких скоростях, температурах и нагрузках, в энергетике для изоляции ядерных реакторов [8].

Полиимидные лаки успешно применяют для получения эмалированных проводов из меди, алюминия, стали.

Что касается разработок последних лет, то появление новых лаков связано с задачами микроэлектроники [15]. Это обусловлено тем, что в данной области сегодня требуются хорошо растворимые полиимидные материалы, обладающие цветностью, гибкостью, высокой прозрачностью покрытий, повышенными адгезионными характеристиками к напыляемому слою металлов, малой усадкой.

Решению этих задач и были посвящены исследования в области синтеза, изучения взаимосвязи химического строения, структуры и эксплуатационных свойств новых, разработанных на кафедре ТНС и ППМ пленкообразующих полиимидных композиций с целью получения на их основе функциональных материалов различного назначения для микроэлектронной промышленности [16].

По полиимидной тематике, выполняемой в БГТУ, защищено три кандидатских и одна докторская диссертация. Получено более 20 патентов Республики Беларусь, опубликовано свыше 50 статей в научных изданиях. Издана монография. За цикл работ «Полиимиды. Синтез. Свойства. Применение» коллективу авторов присуждена премия Национальной академии наук Беларуси.

Необходимо отметить, что при кажущейся простоте синтеза полиимидов работа с ними требует хорошей теоретической подготовки, высокой квалификации химика-экспериментатора для необходимости проведения глубоких фундаментальных исследований, предшествующих успешному решению конкретных практических задач.

В качестве примера создания новых материалов на основе серийно производимого полипиромеллитимида на кафедре ТНС и ППМ БГТУ за последние пять лет можно отметить следующие достижения.

1. На основании детального изучения методами УФ, ИК, ЭПР спектроскопии закономерностей комплексообразования форполимера

полиимида с модифицирующими металлосодержащими компонентами (гексафторфосфатом ферроцена и ацетилацетонатом кобальта) предложен новый композиционный пленочный материал с улучшенными прочностными и адгезионными свойствами к слою напыляемых металлов: алюминия и меди [17–19].

2. Для обеспечения возможности применения полиимидов в арсенид-галлиевой технологии изготовления микроэлектронных устройств было предложено решение создания растворимых полиимидных систем путем синтеза фрагментированных полипиромеллитимидов с объемными и изогнутыми участками полимерных цепей, снижающими межмолекулярное взаимодействие, и последующая их химическая циклодегидратация, приводящая к растворимости макромолекул [20].

3. Для объяснения причин растворимости блоксополиимидов были выполнены расчеты геометрических параметров фрагментов полиимидных макромолекул и показано, что такая структура полимерных молекул содержит сильно свернутые конформации с высоким конформационным параметром. Это обеспечивает более рыхлую структуру полимера, способствуя его растворению [21, 22].

4. Разнообразие требований, предъявляемых к свойствам полиимидных материалов, часто достигается применением комплексных модификаторов. Нами использован этот подход при разработке малоусадочных полиимидных композиций для заливочных компаундов и защитных слоев путем совместного введения в форполимер аэросила, оксида гадолиния и сшивающего агента – бис-малеинимида.

**Заключение.** Разработанные полиимидные пленкообразующие материалы успешно прошли опытно-промышленные испытания на ОАО «Интеграл» и могут быть использованы в современных технологиях микроэлектроники.

В настоящее время исследования в области полиимидов в Республике Беларусь продолжают на кафедре ТНС и ППМ БГТУ, в БГУ, БГУИР.

## Литература

1. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]; под общ. ред. М. И. Бессонова. – Л.: Наука, 1983. – 308 с.
2. Бюллер, К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / К. У. Бюллер. – М.: Химия, 1984. – 530 с.
3. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 303 с.
4. Михайлин, Ю. А. Термостойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 623 с.

5. Synthesis and characterization of soluble polyimides from 1,1'-bis(4-aminophenyl)-cyclohexane derivatives / M. H. Yi [et al.] // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30, No. 2. – P. 5606–5611.
6. Synthesis and properties of novel photosensitive polyimides containing chalcone moiety in the main chain / K. Feng [et al.] // *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* – 1998. – Vol. 36, No. 5. – P. 685–693.
7. Котон, М. М. Роль ароматических полиимидов в современной науке и технологии / М. М. Котон // *Журнал прикладной химии*. – 1995. – Т. 68, вып. 5. – С. 882–826.
8. Сазанов, Ю. Н. Прикладное значение полиимидов / Ю. Н. Сазанов // *Журнал прикладной химии*. – 2001. – Т. 74, вып. 8. – С. 1217–1233.
9. Новые фторсодержащие полиимиды / А. Л. Русанов [и др.] // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 2006. – Т. 48, № 8. – С. 1527–1530.
10. Новые карбоксилсодержащие полиимиды / А. Л. Русанов [и др.] // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. – 2006. – Т. 48, № 5. – С. 859–863.
11. Кузнецов, А. А. Синтез полиимидов в расплаве бензойной кислоты: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / А. А. Кузнецов; Ин-т синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН. – М., 2008. – 41 с.
12. Кузнецов, А. А. Одностадийный высокотемпературный синтез полиимидов в расплаве в бензойной кислоте: кинетики реакций, моделирующих стадии поликонденсации и циклизации / А. А. Кузнецов, А. Ю. Цегельская, П. В. Бузин // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 2007. – Т. 49, № 11. – С. 1895–1904.
13. Отражающие электропроводящие полиимидные пленки, полученные химической металлизацией / С. К. Кудайкулова [и др.] // *Материалы 17-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 21–26 сент. 2003 г.: тезисы докладов: в 3 т. / Казанский гос. ун-т; редкол.: Н. П. Лякишев [и др.]*. – Казань, 2003. – Т. 3. – С. 224.
14. Электропроводящие пленкообразующие композиции на основе смеси полианилина и полиимидов / Т. К. Мелешко [и др.] // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 447–453.
15. Якимцова, Л. Б. Синтез пленкообразующих ароматических полиимидов сетчатого строения: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Л. Б. Якимцова; Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1997. – 17 с.
16. Прокопчук, Н. Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термических свойств ориентированных полиариленимидов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.19 / Н. Р. Прокопчук. – Л., 1977. – 160 л.
17. Hloba, N. Metalcontaining polyimides / N. Hloba, E. Krutko, S. Bogushevich // *8th International Technical Symposium on Polyimides & High Performance Polymers – STEPI 8, Montpellier, 9–11 June 2008 / Un. Montpellier; ed. M. Abadie [et al.]*. – Montpellier, 2008. – P. 291–300.
18. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides / N. I. Hloba [et al.] // *Electrorheological Fluides and Magnetorheological Suspensions: abstracts of 11th International Conference, Dresden, 12–16 September 2008 / Institute of physics*. – Dresden, 2009. – P. 18.
19. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides / A. Karabko [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 148. – P. 48–53.
20. Zhdanuk, E. N. Thermal imidization of polyimide compositions / E. N. Zhdanuk, N. I. Hloba, E. T. Krutko // *E-MRS: abstracts of European Materials Research Society, Warsaw, 14–18 September 2009 / Warsaw University of Technology*. – Warsaw, 2009. – P. 215–216.
21. Растворимые блок-сополиимиды / А. И. Глоба [и др.] // *Доклады Нац. акад. наук Беларуси*. – 2011. – Т. 55, № 3. – С. 79–82.
22. Полиимидная композиция для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем: пат. 11322 Респ. Беларусь, МПК(2006) C08 L 79/00 / Э. Т. Крутько, А. И. Глоба, Ж. Н. Галиева, Т. А. Жарская, И. И. Глоба; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т, Науч.-исслед. респ. унит. пр-е «Минский НИИ радиоматериалов». – № a20070020; заявл. 11.01.2007; опубл. 21.08.2008 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2008. – № 6. – С. 112.

Поступила 05.03.2013

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

---

УДК 665.52:581.135.51:543.544:582.475

**С. А. Ламоткин**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**Г. Я. Климчик**, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент (БГТУ);  
**Г. В. Малаховская**, магистрант (БГТУ); **О. А. Попина**, студентка (БГТУ)

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ВИДОВ ДЕРЕВЬЕВ РОДА *ABIES*

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел, обеспечивающие выход всех компонентов с содержанием свыше 0,01%. Методом гидродистилляции получены эфирные масла различных видов пихты, произрастающих в одинаковых климатических и природных условиях. Выполнен качественный и количественный анализ выделенных эфирных масел. В составе эфирного масла идентифицировано 38 компонентов. Полученные данные могут быть использованы для практического применения эфирных масел пихты.

Conditions of the chromatography analysis of essential oils providing an exit of all components with the contents over 0.01% are selected up. Essential oil from five kinds of the fir growing in identical climatic and soil environments is received by the method of hydrodistillation. The qualitative and quantitative analysis of essential oils is carried out. In the structure of essential oils 38 components are identified. The obtained data can be used for practical application of fir essential oils.

**Введение.** Хвойные леса играют ключевую роль в человеческом обществе и обеспечивают богатым сырьем многие отрасли промышленности. В процессе переработки используют практически все части дерева: хвою, кору, корни, смолу, древесину хвойных пород дерева, семена и шишки. Для повышения продуктивности лесов и оптимизации окружающей среды средствами озеленения большое значение имеет интродукция древесных растений, позволяющая привлечь новые растения с лучшими биологическими и хозяйственными свойствами. Для решения данной задачи в настоящее время в Республике Беларусь широко проводятся работы по вовлечению в лесопользование интродуцированных видов растений.

Наиболее ценным видом хвойных деревьев, интродуцируемых в Республике Беларусь, являются различные виды пихты. Пихта (лат. *Abies*) – род вечнозеленых хвойных деревьев семейства сосновые (*Pinaceae*), насчитывает около 50 видов, которые распространены в Европе, Азии и Северной Америке.

Хорошо известно, что хвоя пихты является источником природных биологически активных веществ, получаемых, в частности, из эфирного масла. Эфирное масло пихты находит широкое применение в различных отраслях промышленности. В настоящее время эфирное масло пихты используется при производстве парфюмерной продукции и лекарственных форм [1]. В качест-

ве лекарственного препарата оно оказывает антисептическое, грудное, отхаркивающее, противогрибковое, успокоительное действие [2]. Будучи грудным средством, улучшает проходимость бронхов, хорошо помогает при одышке, полезно для больных астмой, а еще тонизирует нервную систему. Снимает чувство усталости, боли в конечностях. За счет согревающего эффекта масло уменьшает мышечные, ревматические и артритные боли [1, 2].

В связи с вышесказанным целью данной работы являлось исследование особенностей состава эфирных масел пяти видов пихты.

**Основная часть.** Объектами исследования служили эфирные масла, полученные из древесной зелени 40–50-летних деревьев рода *Abies* (корейская *A. koreana* (I), белокорая *A. nephrolepis* (II), равночешуйчатая *A. homolepis* (III), Фразера *A. Fraseri* (IV), цельнолистная *A. holophylla* (V)), произрастающих в условиях Центрального ботанического сада г. Минска и дендрария УО БГТУ пос. Негорелое. Образцы хвои были отобраны в декабре 2012 г. с трех деревьев с целью контроля однородности образцов в осенне-зимние месяцы, когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется.

Отобранную хвою отделяли от стволиков, измельчали до размера 3–5 мм и из нее методом гидродистилляции отгоняли эфирное масло, а количественный выход определяли вольюметрически.

Также для выделенных эфирных масел была проанализирована такая интегральная характеристика качества, как коэффициент рефракции при 20°C. Для контроля качества и паспортизации эфирных масел традиционно используются хроматографические методы в сочетании со стандартными (или, иначе говоря, типовыми) хроматограммами и данными по химическому составу типовых промышленных эфирных масел [3]. В связи с этим качественный и количественный анализ состава

масел осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном [4]. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°C в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°C.

Состав исследованных образцов эфирного масла пихты

Номер	Наименование компонента	$T_{уд}$ , мин.	Номер образца и содержание компонентов, мас. %				
			I	II	III	IV	V
1	Сантен	25,40	2,79	3,09	0,28	2,77	–
2	Трициклен	29,51	2,15	2,49	0,74	1,46	1,23
3	$\alpha$ -Туйен	29,69	0,02	0,02	0,05	0,07	–
4	$\alpha$ -Пинен	30,65	18,78	20,07	13,61	8,11	17,41
5	Камфен	32,18	21,62	22,28	11,24	12,64	17,49
6	Сабинен	34,22	0,02	0,03	0,14	0,11	–
7	$\beta$ -Пинен	34,85	2,76	6,60	2,30	14,01	0,81
8	Мирцен	35,69	1,61	0,50	1,83	1,45	23,47
9	$\alpha$ -Фелландрен	37,50	0,05	0,04	0,17	0,90	–
10	$\Delta^3$ -Карен	38,47	0,07	0,23	14,26	7,93	0,09
11	$\alpha$ -Терпинен	38,83	0,04	0,03	0,06	0,06	–
12	p-Цимен	39,11	0,02	0,01	0,03	0,04	–
13	Лимонен	40,25	13,51	10,94	25,70	26,60	9,82
14	$\gamma$ -Терпинен	43,18	0,09	0,08	0,17	0,13	0,03
15	Терпинолен	46,52	0,52	0,52	1,23	0,62	0,41
16	Линалоол	46,84	0,04	0,41	0,02	0,31	0,02
17	Камфара	51,36	0,08	0,05	0,13	0,21	0,09
18	Борнеол	54,44	4,30	3,82	2,63	2,89	4,91
19	Терпинен-4-ол	55,61	0,02	0,03	0,06	0,08	–
20	p-Цимен-8-ол	56,33	–	0,01	–	–	–
21	$\alpha$ -Терпинеол	56,67	0,05	0,20	0,04	0,07	0,03
22	$\gamma$ -Терпинеол	57,64	0,03	0,05	–	0,02	–
23	Борнилацетат	67,03	20,57	19,98	15,03	9,57	16,22
24	$\alpha$ -Лонгипинен	75,70	0,13	0,25	0,36	0,01	0,47
25	Лонгициклен	77,27	–	0,03	–	–	–
26	Геранилацетат	78,17	0,07	0,05	0,03	–	–
27	изо-Лонгифолен	79,32	0,12	0,20	–	–	–
28	Лонгифолен	82,80	0,10	0,17	0,11	0,02	0,13
29	$\beta$ -Кариофиллен	84,25	0,86	0,89	2,10	0,40	3,99
30	$\alpha$ -Гумулен	88,99	0,41	0,52	0,79	0,18	0,97
31	$\gamma$ -Мууролен	92,84	0,06	0,01	0,94	–	0,25
32	$\gamma$ -Гумулен	93,39	0,70	0,06	0,06	–	–
33	$\beta$ -Селинен	94,15	0,59	0,07	0,09	–	–
34	$\alpha$ -Селинен	94,83	0,06	0,01	0,12	–	–
35	$\alpha$ -Мууролен	95,48	0,45	0,31	0,31	–	0,27
36	$\beta$ -Бисаболен	96,78	2,49	1,21	–	1,12	0,48
37	$\gamma$ -Кадинен	98,18	0,14	0,29	0,88	–	0,51
38	$\delta$ -Кадинен	99,58	0,62	0,10	1,67	–	0,45
39	Неидентифицировано		4,08	4,35	2,82	8,24	0,46

Примечание. «–» – содержание менее 0,01%

Хроматографирование эфирного масла в таком режиме позволяет обеспечить наиболее полное разделение и выявить в составе эфирного масла все компоненты с содержанием выше 0,01%, что вполне достаточно для экспертной работы.

Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [5].

Эфирные масла, полученные из древесной зелени пихты, были практически бесцветными, с характерным бальзамическим запахом хвои.

По выходу эфирного масла наиболее продуктивным сырьем оказалась древесная зелень образца II (3,2 мл/100 г), в то время как для остальных образцов выход эфирного масла не превышал 2 мл/100 г.

Коэффициент рефракции при 20°C исследуемых образцов изменялся в диапазоне 1,4681–1,4728. Полученные достаточно близкие значения данной характеристики не позволяют использовать ее в качестве стандарта при идентификации эфирных масел пихты.

Индивидуальный состав терпенов и их кислородсодержащих производных в эфирных маслах елей не отличался разнообразием и оставался стабильным. Количество идентифицированных соединений в проанализированных образцах эфирного масла составило 38 компонентов, общий вклад которых составляет около 92 мас. %. Как видно из таблицы, основными компонентами эфирного масла ели являются: сантен,  $\alpha$ -пинен, камфен,  $\beta$ -пинен, борнилацетат, лимонен, камфара, борнеол. Следует отметить, что количественный состав исследуемых эфирных масел существенно изменялся, в то время как качественный состав оставался постоянным. Так, для образцов пихты I, II, V можно отметить высокое содержание камфена и борнилацетата, традиционных для эфирного масла пихты. В свою очередь для образцов III, IV необходимо отметить более высокое содержание лимонена (25 мас. %) и 3-карена (7–14 мас. %). Как правило, при рассмотрении составов эфирных масел принято выделять фракции моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводородов. Такое разделение связано, прежде всего, с различными путями биосинтеза компонентов фракций и выполняемыми ими функциями [6]. Как следует из таблицы, эфирное масло образцов I, II, V богаче кислородсодержащими соединениями и сесквитерпеновыми углеводородами, что делает данные масла более ценными для практического использования. В частности, борнилацетат составляет около 80%, а он является ценным сырьем для производства синтетической камфары.

Для масел, исследуемых в данной работе, вклад сесквитерпеновой фракции в общее количество масла был незначительным – 3–5%. Компонентный состав данной фракции эфирного масла еще не достаточно полно изучен (доля неидентифицированных соединений составляет  $\approx$ 50% от фракции), однако следует отметить изменение содержания основных компонентов данной фракции:  $\beta$ -кариофиллена,  $\gamma$ -мууролена,  $\gamma$ - и  $\delta$ -кадинена.

**Заключение.** Получено эфирное масло пяти интродуцированных видов пихт, произрастающих в естественных условиях.

Произведена оценка продуктивности данных видов по эфирным маслам. Выход эфирного масла для данных видов пихты имеет достаточно высокое значение для хвойных пород деревьев, что дает возможность рекомендовать дальнейшие исследования данных образцов в качестве перспективного источника сырья для получения эфирного масла.

Исследован качественный и количественный состав полученных эфирных масел. Установлено, что качественный состав остается постоянным, количественный же претерпевает существенные изменения. В свою очередь, значительный вклад в эфирное масло образцов I, II, V ценных биологически активных веществ позволяет также рекомендовать данное сырье для последующего получения синтетической камфары на территории республики.

### Литература

1. Селлар, В. Энциклопедия эфирных масел / В. Селлар; пер. с англ. К. Ткаченко. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 2005. – 400 с.
2. Ткаченко, К. Г. Эфирномасличные растения и эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения / К. Г. Ткаченко // Вестник Удмуртского университета. – 2011. – № 1. – С. 88–100.
3. Кузьменко, А. Н. Использование газожидкостной хроматографии для стандартизации лекарственного растительного сырья и лекарственных форм на его основе / А. Н. Кузьменко // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 6. – С. 114–119.
4. Determination of the Volatile Compounds from Hop and Hop Products using ITEX/GC-MS Technique / L.-C. Salanță [et al.] // Journal of Agroalimentary Processes and Technologies. – 2012. – Vol. 18, No. 2. – P. 110–115.
5. Ткачев, А. В. Исследование летучих веществ растений / А. В. Ткачев. – Новосибирск: Офсет, 2008. – 969 с.
6. Племенков, В. В. Химия изопреноидов / В. В. Племенков. – Барнаул: Изд-во Алтайского университета, 2007. – 322 с.

Поступила 27.02.2013



УДК 665.52:581.135.51:543.544.33:582.475

**Г. В. Малаховская**, магистрант (БГТУ);  
**С. А. Ламоткин**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**Д. С. Владыкина**, магистр биологических наук, аспирант (БГТУ);  
**О. А. Попина**, студентка (БГТУ)

### РАЗРАБОТКА ПРОЕКТА МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел, обеспечивающие выход всех компонентов с содержанием свыше 0,01%. Методом гидродистилляции получены эфирные масла 10 образцов ели европейской, произрастающих в одинаковых почвенно-климатических условиях дендропарка УП «Бровки». Выполнен качественный и количественный анализ выделенных эфирных масел. В составе эфирного масла идентифицировано свыше 50 компонентов. По полученным статистическим данным рассчитаны: среднее квадратичное отклонение повторяемости, среднее квадратичное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор», расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Conditions of the chromatography analyses of essential oils, providing the yield of all components with the contents over 0.01% were selected. Essential oils of 10 samples of Norway spruce growing in the same edaphic-climatic conditions of the park UE “Brovki” were obtained by hydrodistillation. Qualitative and quantitative analyses of the received essential oils were performed. More than 50 components, as part of the essential oil, were identified. The obtain statistic data allowed to calculate standard deviation of repeatability, standard deviation of intermediate precision with a variable factor “time + operator”, expanded uncertainty of measurement results for the confidence level  $P = 0.95$ .

**Введение.** Лес играет огромную средообразующую роль, влияет на газовый баланс и состав атмосферы, водный и тепловой режим земной поверхности, формирует и сохраняет почвенный покров, регулирует численность и разнообразие животного мира. Он не только дает человеку строительный материал и топливо, но и служит источником получения бумаги, скипидара, канифоли, глицерина, моющих веществ, смолы, кормовых дрожжей, хвойно-витаминной муки, дубителей, эфирных масел и многого другого.

Общая площадь лесов Республики Беларусь составляет около 8 млн. га. Хвойные леса получили наибольшее распространение в Беларуси. Они занимают около 65% лесопокрытой площади. Преобладающими хвойными породами являются сосна обыкновенная (лат. *Pinus sylvestris*) и ель европейская (лат. *Picea abies* L. H. Karst).

Сосновые леса распространены по всей территории республики, но особенно много их на юге Беларуси. Ельники чаще встречаются на севере Беларуси и занимают около 11% лесопокрытой площади [1].

В связи с широким применением эфирного масла в последнее время основной проблемой как в Республике Беларусь, так и за ее пределами является фальсификация эфирных масел.

Под фальсификацией натуральных эфирных масел следует понимать умышленное изменение состава эфирного масла с корыстной

целью путем подмешивания различных добавок и/или частичного извлечения наиболее ценных компонентов эфирного масла при сохранении видимости товарного качества продукта.

В качестве продуктов фальсификации эфирных масел могут быть использованы синтетические добавки, легколетучие (так называемые скипидарные фракции некоторых эфирных масел), более дешевые эфирные масла, очищенный керосин, жирные растительные и даже минеральные масла [2].

В Республике Беларусь контроль эфиромасличной продукции осуществляется по ГОСТ 14618.10–78 «Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Методы определения плотности и показателя преломления». Существенным недостатком контроля качества эфирных масел в Республике Беларусь является то, что в большинстве случаев он осуществляется по интегральной характеристике – показателю преломления, которая не дает достоверной информации о составе эфирного масла.

Методикой выполнения измерений (МВИ) называют совокупность требований к методам, средствам, способам подготовки измерений и обработки результатов наблюдений, которые при данных условиях обеспечивают заданные показатели точности результата измерения. Как известно, точность и достоверность результатов зависит не только от совершенства средств измерений, но в значительной мере и от правильности методики их выполнения.

Точность результата может быть оценена различными характеристиками:

- правильности;
- прецизионности;
- точности.

Прецизионность – разброс результатов измерений, полученных при определенных условиях. Различают следующие виды прецизионности:

- повторяемость (близость результатов в одной лаборатории и при одинаковых условиях);
- промежуточная прецизионность (близость результатов, полученных в одной лаборатории, но в разных условиях).

Оценка точности результатов прецизионности измерений (правильности, промежуточной прецизионности) осуществляется в соответствии с СТБ ИСО 5725 (часть 1–6) [3].

Необходимость рассмотрения «прецизионности» возникает из-за того, что измерения, выполняемые на предположительно идентичных материалах при предположительно идентичных условиях, не дают, как правило, идентичных результатов. Это объясняется неизбежными случайными погрешностями, присутствующими каждой измерительной процедуре, а факторы, оказывающие влияние на результат измерения, не поддаются полному контролю.

Прецизионность зависит только от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному или установленному значению измеряемой величины. Меру прецизионности обычно выражают в терминах неточности и вычисляют как стандартное отклонение результатов измерений. Количественные значения мер прецизионности существенно зависят от регламентированных условий. Крайними случаями таких условий являются условия повторяемости и условия воспроизводимости [3].

Таким образом, основной целью данной работы была разработка проекта методики определения основных компонентов терпеноидного состава эфирного масла ели европейской.

**Основная часть.** В качестве объекта исследования были выбраны эфирные масла, полученные гидроdistилляцией из хвои 40-летних деревьев ели европейской, произрастающих в одинаковых почвенно-климатических условиях дендропарка УП «Бровки».

Образцы хвои были отобраны с 10 деревьев с целью получения статистики контроля однородности образцов в осенне-зимние месяцы 2012 г., когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [4].

Анализ состава эфирного масла ели европейской осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном [5]. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°C в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°C. Объем водимой пробы 0,2 мкл.

В целях получения статистических данных по количественному содержанию основных компонентов эфирного масла ели каждый образец хроматографировался 3 раза.

Было установлено, что основными соединениями эфирного масла ели европейской являются трициклен,  $\alpha$ -пинен, камфен,  $\beta$ -пинен, лимонен, камфара, борнеол,  $\alpha$ -терпинеол, борнилацетат.

Для разработки методики были выбраны 2 основных компонента монотерпеновой части елового масла:  $\alpha$ -пинен и камфен. Идентификацию данных компонентов проводили с использованием эталонных соединений [5, 6].

Эфирные масла, полученные из древесной зелени ели, были практически бесцветными, с характерным бальзамическим запахом хвои.

Индивидуальный состав терпенов и их кислородсодержащих производных в эфирных маслах елей не отличался разнообразием и оставался стабильным. Количество идентифицированных соединений в проанализированных образцах эфирного масла составило 54 компонента, общий вклад которых  $\approx 92$  мас. %.

Для разработки методики были рассчитаны средние значения содержания  $\alpha$ -пинена и камфена, которые варьируются в пределах от 7,02 до 12,27 мас. %, от 14,70 до 25,03 мас. % соответственно.

Характеристики точности проекта методики по  $\alpha$ -пинену и камфену представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, промежуточной прецизионности, расширенной неопределенности**

Определяемое соединение	Диапазон измерений, мас. %	Среднее квадратичное отклонение повторяемости $\sigma_r$ , абс. %	Среднее квадратичное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор», $\sigma_{(TO)}$ , абс. %	Расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверительной вероятности $P = 0,95$ , $\pm U$ , абс. %
$\alpha$ -Пинен	6,8–12,4	0,003	0,005	0,020
Камфен	14,5–25,3	0,002	0,003	0,016

Таблица 2

**Диапазон измерений, относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности**

Определяемое соединение	Предел повторяемости (для двух результатов единичных наблюдений), $r$ , %	Предел промежуточной прецизионности (для двух результатов единичных наблюдений), $r_{(TO)}$ , %
$\alpha$ -Пинен	0,008	0,014
Камфен	0,005	0,011

Диапазон измерений, относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности приведены в табл. 2.

Контроль повторяемости результатов параллельных измерений проводят путем сравнения расхождения между результатами параллельных измерений массовой концентрации  $\alpha$ -пинена и камфена в анализируемой пробе  $r_R$ , %, которые рассчитывают по формуле (1), с пределом повторяемости  $r$ , % (для двух результатов единичных наблюдений), приведенным в табл. 2.

$$r_R = \frac{(X_1 - X_2)}{X_{cp}} \cdot 100 \% \leq r, \quad (1)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  – результаты параллельных измерений массовой концентрации компонента в анализируемой пробе, полученные в условиях повторяемости при выполнении измерений по настоящей методике, мас. %;  $X_{cp}$  – среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений массовой концентрации компонента в анализируемой пробе, мас. %.

При проведении контроля промежуточной прецизионности выполняют несколько контрольных измерений одной и той же пробы. Измерения проводят, максимально варьируя условия проведения измерений (в работе участвуют два аналитика, измерения проводят в разное время). Промежуточную прецизионность результатов измерений рабочих проб, получаемых за контролируемый период, признают удовлетворительной, если соблюдается условие

$$\left| \overline{X_1} - \overline{X_2} \right| \leq r_{(TO)}, \quad (2)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  – результаты измерений, мас. %;  $r_{(TO)}$  – предел промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор», % (из табл. 2).

В случае нарушения указанных условий измерения повторяют. При повторном нарушении выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и их устраняют.

**Заключение.** Получено эфирное масло ели европейской 10 образцов, произрастающих в естественных условиях.

Исследован качественный и количественный состав полученных эфирных масел. Установлено, что качественный состав масел остается постоянным. Количественный вклад отдельных компонентов незначительно варьируется, возможно, в связи с состоянием деревьев.

Среднее квадратичное отклонение повторяемости  $\alpha$ -пинена составляет  $\sigma_r = 0,003$  абс. % и камфена  $\sigma_r = 0,002$  абс. %, среднее квадратичное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор»,  $\alpha$ -пинена  $\sigma_{(TO)} = 0,005$  абс. %, камфена  $\sigma_{(TO)} = 0,003$  абс. %, расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверительной вероятности  $P = 0,95$ ,  $\alpha$ -пинена  $\pm U = 0,020$  абс. %, камфена  $\pm U = 0,016$  абс. %.

### Литература

1. Типы растительности. Лесная растительность // Полин Андрей Иосифович. Блог учителя географии УО «Минский государственный ПТК ДПИ» [Электронный ресурс]. – Минск, 2011. – Режим доступа: <http://polin.ptk-dpi.minsk.edu.by>. – Дата доступа: 16.02.2013.
2. Девис, П. Ароматерапия от А до Я / П. Девис. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 2004. – 672 с.
3. Заяц, Н. И. Оценка неопределенности измерений: учеб.-метод. пособие / Н. И. Заяц, О. В. Стасевич. – Минск: БГТУ, 2012. – 91 с.
4. Лебедева, В. П. Сезонная динамика древесных растений / В. П. Лебедева // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 75–79.
5. Determination of the Volatile Compounds from Hop and Hop Products using ITEX/GC-MS Technique / L.-C. Salanță [et al.] // Journal of Agroalimentary Processes and Technologies. – 2012. – Vol. 18, No. 2. – P. 110–115.
6. Ткаченко, К. Г. Эфирномасличные растения и эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения / К. Г. Ткаченко // Вестник Удмуртского университета – 2011. – Вып. 1. – С. 88–100.

Поступила 27.02.2013

УДК 542.9:547.462.3

**В. Л. Флейшер**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**М. В. Андрихова**, аспирант (БГТУ); **Д. С. Макарова**, студентка (БГТУ)

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАНИФОЛИ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Амиды смоляных кислот канифоли представляют собой перспективное сырье для использования в технологии бумаги и картона с целью повышения ее прочностных характеристик. Поэтому интерес представляет продукт взаимодействия смоляных кислот канифоли с диэтилен-триамином.

В данной работе рассмотрено влияние температуры и продолжительности процесса взаимодействия смоляных кислот канифоли с диэтилен-триамином на кислотное число целевого продукта. Определена температура плавления полученных амидов канифоли. Изучена термическая стабильность продукта взаимодействия абетиновой кислоты с диэтилен-триамином и с использованием ИК спектроскопии доказано в нем наличие соответствующих функциональных групп.

Amides of rosin resin acids are a promising material for use in the technology of paper and cardboard in order to increase its strength characteristics. Therefore, product of rosin resin acids interaction with diethylenetriamine arouses interest.

In this article the influence of temperature and duration of the process of interaction of rosin resin acids with diethylenetriamine on the acid number of the product are examined. Melting point of the received rosin amides was defined. The thermal stability of the reaction product of abietic acid with diethylenetriamine was studied. It was proved that this product contains the appropriate functional groups using IR spectroscopy.

**Введение.** В настоящее время для придания бумаге и картону большей механической прочности широкое распространение находят вещества, имеющие аминные или амидные группы, способные образовывать прочные водородные связи с целлюлозными волокнами. Способность аминов и амидов образовывать водородные связи позволяет широко их использовать в качестве упрочняющих добавок в производстве бумаги и картона на основе вторичного целлюлозного сырья. Замечено, что образование водородных связей между амидными и аминными группами упрочняющих добавок и волокнистыми материалами, в частности гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, способствует улучшению прочностных свойств бумажной и картонной продукции.

В качестве упрочняющих добавок при производстве бумаги и картона используются полиамиды, в частности полиакриламид, позволяющий значительно повысить прочность бумаги и картона [1], что, вероятно, и обусловлено образованием многочисленных водородных связей между амидными группировками полиакриламида и гидроксильными группами целлюлозы. Кроме полиакриламида распространение получили полиамидоамины, используемые в виде водных растворов концентрацией 35–50% для обработки целлюлозных материалов с целью увеличения их прочности во влажном состоянии [2]. В качестве наполнителя в бумажную массу вводят

полимеры или сополимеры, содержащие N-винилформамид и акриловую кислоту, которые также повышают механические свойства бумаги и картона [3].

Таким образом, введение даже небольших количеств полиамидов в проклеивающие материалы значительно увеличивает прочность межволоконных связей и способствует улучшению эксплуатационных свойств бумаги как в сухом, так и во влажном состоянии, повышает разрывную длину и степень удержания мелких волокон и частиц наполнителя. В связи с этим аминоамиды смоляных кислот канифоли могут представлять собой перспективное сырье для использования в технологии бумаги и картона с целью повышения ее прочностных характеристик.

**Основная часть.** Цель данной работы – исследование режимных параметров получения аминоамидов взаимодействием смоляных кислот канифоли с диэтилен-триамином (ДЭТА).

Реакция взаимодействия смоляных кислот канифоли с ДЭТА может протекать с образованием продуктов, представленных на рис. 1.

При отработке методики была использована живичная сосновая канифоль высшего сорта (ОАО «Лесохимик, г. Борисов»). Исследование процесса взаимодействия смоляных кислот канифоли с ДЭТА осуществляли в обогреваемом реакторе, снабженном перемешивающим устройством, ловушкой Дина – Старка для отгонки выделившейся воды и термометром.

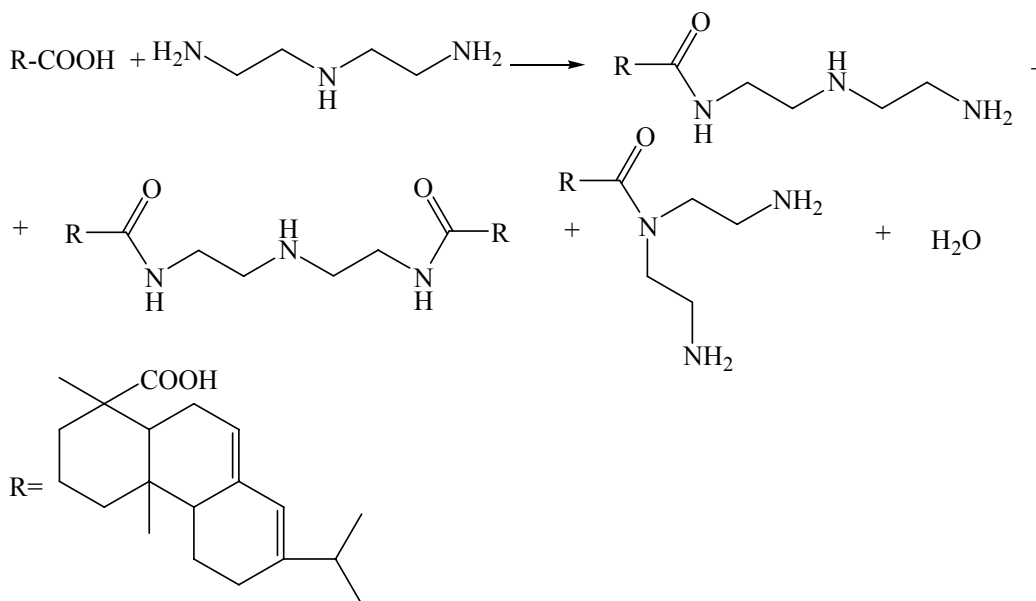


Рис. 1. Продукты взаимодействия абиетиновой кислоты с диэтилентриамином

С целью получения в качестве основного продукта реакции монозамещенного амида процесс осуществляли при мольном соотношении канифоли и ДЭТА, равном 1,0 : 1,2. Реакцию изучали при температурах 190 и 210°C. Контроль за ходом реакции осуществляли по кислотному числу реакционной массы. Снижение кислотного числа соответствует снижению содержания свободных смоляных кислот в реакционной массе. Зависимость кислотного числа от продолжительности реакции представлена на рис. 2.

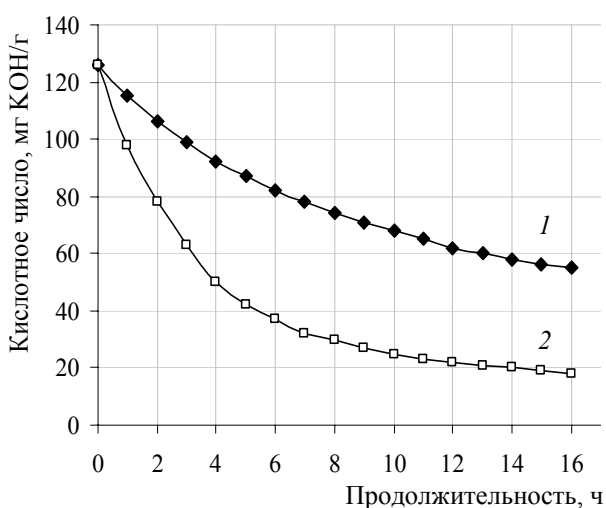


Рис. 2. Зависимость кислотного числа реакционной массы от продолжительности взаимодействия канифоли с ДЭТА при 190°C (1) и 210°C (2)

Из рис. 2 видно, что проведение реакции при температуре 190°C является нецелесообразным, поскольку за 16 ч проведения реакции кислотное число снизилось только в 2,5 раза. При температуре 210°C снижение кислотного

числа протекает более интенсивно и за первые 4 ч протекания процесса кислотное число снизилось до 50 мг КОН/г, что соответствует результатам, полученным при 190°C за 16 ч.

Полученные аминоканноиды канифоли представляют собой твердое вещество темно-желтого цвета, хорошо растворимое в воде без образования осадка, что позволяет говорить о целесообразности проведения дальнейших исследований с целью применения их в качестве компонента упрочняющих добавок в технологии получения бумаги и картона. Температура плавления полученных образцов, определенная по методике [4] для образца 1, полученного при температуре 190°C, составляет 24–26°C, для образца 2 этот показатель составляет 29–31°C. Данное различие обусловлено наличием в образце 1 свободного ДЭТА, который способствует заметному снижению температуры размягчения.

Изучена термическая стабильность продукта взаимодействия абиетиновой кислоты, как основной кислоты канифоли, с ДЭТА. Интерес указанных исследований связан с тем, что в литературе отсутствуют данные о термической стабильности продукта взаимодействия канифоли с ДЭТА, что, в конечном счете, может сказываться на свойствах конечных продуктов, в частности в упрочняющих добавках. Исследование динамики термоокислительной деструкции продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с ДЭТА (рис. 3) осуществляли с использованием метода дифференциально-термического анализа (ДТА). Из рис. 3 видно, что на термограмме присутствуют два явных тепловых эффекта с максимумами при 306 и 383°C с потерей массы 28,2 и 85,3% соответственно.

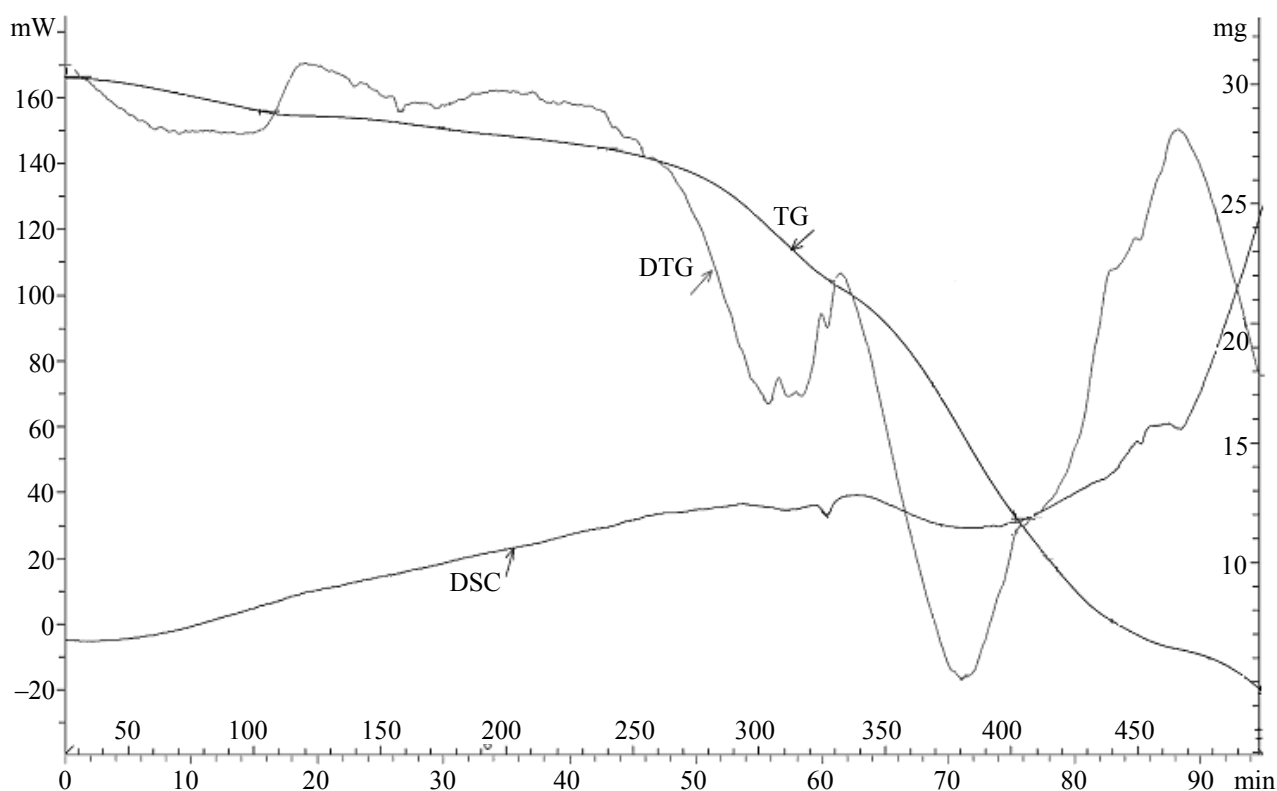


Рис. 3. Динамика термоокислительной деструкции продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с ДЭТА

Тепловой эффект при 306°C предположительно обусловлен разрушением амидной группы с выделением низкокипящих веществ, а тепловой эффект при 383°C – окислительной деструкцией сопряженной системы абиетиновой кислоты с последующим разрушением фенантроновой структуры молекулы.

Для определения наличия функциональных групп использовали ИК спектроскопию. ИК спектры исследуемого образца регистрировали при помощи спектрофотометра «FT-IR NEXUS» с Фурье-преобразованием в области частот 500–4000 см<sup>-1</sup>. Исследуемый препарат анализировали в виде твердых таблеток-запрессовок в бромиде калия.

На ИК спектре образца, полученного при температуре 210°C, присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1633, 1523 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям группы С=О во вторичном амиде. Полоса при 3368 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии группы R–NH–R, т. е. вторичной аминогруппы в ДЭТА.

**Заключение.** Таким образом, в данной работе изучены режимные параметры реакции взаимодействия смоляных кислот канифоли с ДЭТА, в частности, исследовано влияние температуры и продолжительности процесса на кислотное число целевого продукта. Определена температура плавления полученных амидов канифоли. Изучена термическая

стабильность продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с диэтилентриамином и с использованием ИК спектроскопии доказано в нем наличие соответствующих функциональных групп.

### Литература

1. Заявка 1055592 Германия, МПК<sup>7</sup>D 21 H 19/44. Papierstreich massen / F. Linhart, B. Dirks, H. Ullrich (Германия); заявитель BASF AG. – № 10055592.6; заявл. 09.11.2000; опубл. 23.05.2002.
2. Пат. 6352613 США, МПК<sup>7</sup>B 31 F 1/12, C 08 G 69/28. Resin compositions having high solids contents / W. W. Masanka (США); заявитель Hercules Inc. – № 09/525036; заявл. 16.03.2000; опубл. 05.03.2002; НПК 162/111.
3. Заявка 3227491 Япония, МПК<sup>5</sup>D 21 H 17/37. Агент, улучшающий прочность между слоями бумаги / Х. Токи, Т. Йодоя, С. Хаяно, Ц. Мацубара (Япония). – № 2-20480; заявл. 01.02.1990; опубл. 08.10.1991.
4. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 192 с.
5. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 186 с.

Поступила 28.02.2013

УДК 661.183.129

А. В. Дубина, аспирант (БГТУ);

В. Н. Марцуль, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)

### ОЧИСТКА ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

В статье представлены результаты исследований сорбционных, окислительных и конденсационных способов очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий. Приведены экспериментальные данные по очистке сточных вод. Предложены способы очистки сточных вод от загрязняющих веществ.

The paper represents the results of research the sorption, oxidation and condensation methods of wastewater treatment woodworking companies. There are given experimental data on the treatment of wastewater and proposed methods of sewage treatment from contaminants.

**Введение.** В производстве ДСтП, фанеры, мебели и других древесных композиционных материалов широко применяются карбамидо-, фенол- и меламиноформальдегидные смолы.

Согласно технологическим нормам водоотведения в процессе производства и использования смол и клеевых композиций при промывке технологического оборудования цехов, емкостей для хранения, трубопроводов образуются сточные воды в количестве 26 м<sup>3</sup> на 1000 м<sup>3</sup> продукции. Состав промывных сточных вод характеризуется содержанием формальдегида, фенола, метанола, растворимых и нерастворимых продуктов конденсации олигомеров (фенолоспиртов) и других компонентов [1, 2].

Наряду с промывными водами в процессе производства и применения смол образуются концентрированные жидкие отходы, которые обезвреживаются термическими методами или хранятся в накопителях.

В Республике Беларусь в ближайшие два года планируется увеличение объемов производства древесных композиционных материалов, что приведет к значительному росту объема промывных сточных вод. В настоящее время на предприятиях промывные сточные воды практически не подвергаются очистке и сбрасываются в накопителя жидких отходов или, после разбавления, в канализацию.

Наибольшее распространение для обезвреживания аналогичных или близких по составу промывных вод находят окислительная деструкция (парофазное и жидкофазное окисление, электрохимическое окисление, биохимическое окисление, фотохимическое окисление), физико-химические способы очистки (сорбция, флотация, коагуляция, реагентная обработка). Однако использование этих методов для очистки промывных сточных вод недостаточно эффективно или связано со значительными затратами и вторичным загрязнением воды.

**Основная часть.** Целью работы является оценка эффективности различных методов обработки жидких отходов для разработки спосо-

ба их обезвреживания с последующей биологической доочисткой.

Объектом исследования были жидкие отходы, отобранные из накопителя ОАО «Мостов-древ» (г. Мосты). Накопитель рассчитан на 2400 м<sup>3</sup> отходов. Состав сточных вод характеризуется значением ХПК – 42 000 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, концентрацией формальдегида – 5 г/дм<sup>3</sup>, свободного фенола – 360 мг/дм<sup>3</sup>, метанола – 5,4 г/дм<sup>3</sup>. Накопитель в настоящее время не используется и существует проблема его ликвидации. При выборе условий обработки жидких отходов учитывали, что обезвреживание должно проводиться непосредственно в накопителе.

В ходе работы проведены исследования эффективности обезвреживания жидких отходов методами: адсорбции, окислительной деструкции, конденсации растворенных соединений с образованием твердой фазы.

В исследованиях в качестве адсорбентов использовали активный уголь марки АГ-3, отработанные иониты, древесную золу.

При обработке жидких отходов адсорбентом АГ-3 максимальная степень очистки (38% по ХПК) достигается при дозе адсорбента 40 г/дм<sup>3</sup> (рис. 1).

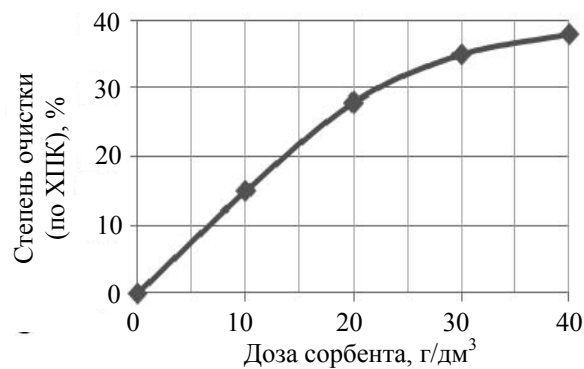


Рис. 1. Зависимость степени очистки от дозы сорбента АГ-3

Известно, что синтетические иониты способны в определенных условиях сорбировать

фенолы и формальдегид, однако для очистки сточных вод от этих загрязняющих веществ иониты не применяются, что связано с их высокой стоимостью и сложностью регенерации. В исследованиях в качестве адсорбентов использовали отработанные синтетические иониты.

Обработка проб жидких отходов отработанным анионом АН-31 позволяет уменьшить показатель ХПК жидких отходов на 12%. Содержание формальдегида при этом уменьшается на 20% (рис. 2).

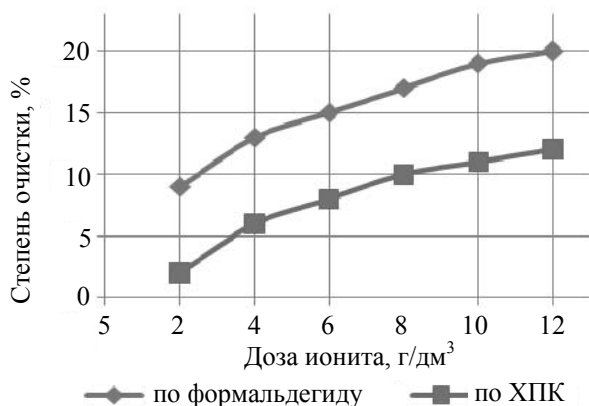


Рис. 2. Зависимость степени очистки от дозы ионита АН-31

При использовании в качестве сорбента отработанного ионита АВ-17-8 в количестве 40 г/дм<sup>3</sup> показатель ХПК уменьшился на 41%, а концентрация формальдегида снизилась на 74,5% (рис. 3). Более высокую степень очистки в сравнении с анионом АН-31 можно объяснить взаимодействием формальдегида с четвертичными аммонийными группами, входящими в состав ионита.

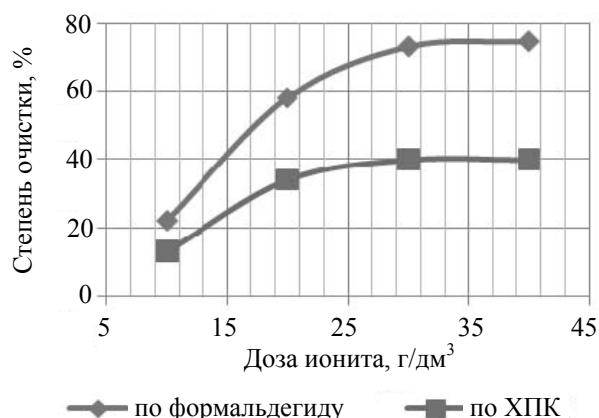


Рис. 3. Зависимость степени очистки от дозы ионита АВ-17-8

При обработке жидких отходов отработанным ионом АВ-17-8, содержание свободного фенола снижается более чем на 50%.

Сорбционная емкость по формальдегиду, при одинаковых дозах адсорбента, для АН-31 составляет 0,1 г/г, для АВ-17-8 – 0,2 г/г.

Использование ионита КУ-2-8 и древесной золы в качестве сорбента не привело к изменению состава жидких отходов.

При использовании адсорбентов для обработки жидких отходов не удается снизить величину показателя ХПК, концентрацию формальдегида и других веществ до уровня, позволяющего произвести доочистку биологическим методом.

Окисление является распространенным методом обезвреживания сточных вод и жидких отходов, содержащих органические соединения. В исследованиях по окислительному обезвреживанию сточных вод в качестве окислителя использовали кислород воздуха и пероксид водорода.

Окисление кислородом воздуха проводили аэрацией проб жидких отходов. Для исследования влияния рН среды на окисление органических веществ пробы подкисляли серной кислотой или подщелачивали суспензией гидроксида кальция.

Использование аэрации обеспечивает снижение показателя ХПК на 5% в кислой и на 6% в щелочной среде. Уменьшение содержания загрязняющих веществ может быть вызвано как их окислением, так и отдувкой летучих соединений воздухом.

Обработку пероксидом водорода проводили при перемешивании и выдержке в течение 1 суток при температуре 20°C. Расход пероксида водорода составлял 3,0–13,8 г/дм<sup>3</sup>. Показатель ХПК жидких отходов после такой обработки (расход пероксида водорода 13 г/дм<sup>3</sup>) уменьшился на 9%, что свидетельствует о низкой эффективности обработки в таких условиях.

Эффективным методом окисления органических загрязнителей является обработка смесью пероксида водорода и трехвалентного железа (реагент Фентона). Реакция Фентона основана на катализируемом железом (II) разложении пероксида водорода с получением гидроксильных радикалов [3].

Эффективность окисления реагентом Фентона зависит от концентрации  $H_2O_2$  и  $Fe^{2+}$ , продолжительности обработки и рН среды. Обработка композицией из пероксида водорода и соли железа обеспечивает значительное снижение содержания загрязняющих веществ в жидких отходах. Максимальный эффект обезвреживания по ХПК (41%) достигается при расходах пероксида водорода до 13 г/дм<sup>3</sup>. При этом он несколько выше, чем при обработке только пероксидом водорода при сравнимых концентрациях окислителя.



Фенол из концентрированных сточных вод можно выделить в виде продуктов конденсации с формальдегидом, которые образуются при избыточном количестве формальдегида в присутствии кислот. Для инициирования реакции конденсации жидкие отходы подкисляли до значения  $\text{pH} = 2$ , перемешивали и выдерживали определенное время. Значение ХПК сточных вод после выдержки в течение 14 суток снижается на 69% (рис. 4), что связано с конденсацией и переходом в осадок фенолоспиртов.

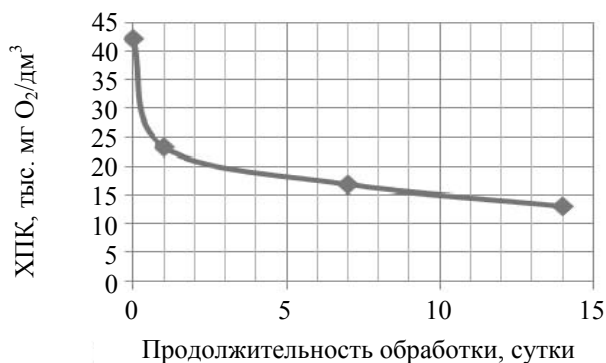


Рис. 4. Зависимость значения ХПК от продолжительности обработки

Для уменьшения концентрации формальдегида добавляли различные дозы карбамида в кислой среде и выдерживали определенное время (рис. 5).

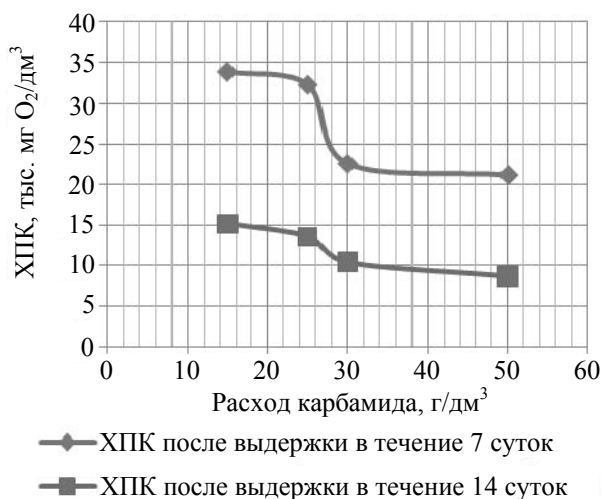


Рис. 5. Зависимость значения ХПК от расхода карбамида

После 4 недель выдержки значение ХПК снизилось до 5500 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, концентрация свобод-

ного фенола уменьшилась с 360 до 115 мг/дм<sup>3</sup>, концентрация формальдегида снизилась с 5,00 до 0,75 г/дм<sup>3</sup>, метанола — с 5,40 до 0,06 г/дм<sup>3</sup>.

Одним из способов обезвреживания формальдегидсодержащих сточных вод является альдольная конденсация формальдегида при повышенной температуре в щелочной среде.

Установлено, что обработка оксидом кальция до  $\text{pH}$  не ниже 9,0 при температуре 80°C и выше способствует значительному снижению содержания формальдегида (на 95%) и ХПК (на 65%) сточных вод.

Наряду с испытанием отдельных вариантов проведено экспериментальное апробирование комбинированных способов обработки жидких отходов, по результатам которого предложено два варианта их обезвреживания, отличающихся периодичностью введения и дозой реагентов.

Первый вариант включает следующие стадии: подкисление, добавление карбамида, добавление сорбента и нейтрализация.

Второй вариант: добавление карбамида, подкисление, добавление сорбента и нейтрализация.

Для подтверждения возможности доочистки обезвреженных жидких отходов будет проведено биотестирование на токсичность. Планируется подача заявки на изобретение.

**Заключение.** Предложены способы обезвреживания высококонцентрированных жидких формальдегидсодержащих отходов, обеспечивающих снижение значения ХПК по первому варианту на 72% и концентрации формальдегида на 45%; по второму варианту снижение значения ХПК на 87% и концентрации формальдегида на 79%.

## Литература

1. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю. Г. Доронин, С. Н. Мирошниченко, М. М. Свиткина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Лесная промышленность, 1987. — 224 с.
2. Анохин, А. Е. Сбор и утилизация формальдегидсодержащих жидких стоков: обзорная информация / А. Е. Анохин. — М.: ВНИИ-ПИЭИлеспром, 1992. — Вып. 6. — 34 с.
3. Barbusiński, K. Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent / K. Barbusiński // Polish Journal of Environmental Studies. — 2005. — Vol. 14, No. 1. — P. 11–16.

Поступила 28.02.2013

УДК 678.674

**О. М. Касперович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**В. В. Яценко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**М. М. Ревяко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**А. Ф. Петрушеня**, аспирант (БГТУ)

### РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ДРЕВЕСНЫХ КОМПАУНДОВ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЫ

Современная тенденция производства новых материалов-заменителей древесины в Республике Беларусь связана с созданием высокотехнологичного наукоемкого производства экологически чистого материала – термопластичного древесно-полимерного композита (ДПК).

Основной проблемой создания высоконаполненных ДПК является то, что при введении древесных наполнителей значительно изменяется комплекс показателей механических и реологических свойств, в частности прочностных характеристик и показателя текучести расплава (ПТР) композиции. В работе были получены образцы ДПК из химически модифицированного термопласта и древесной муки с повышенными физико-механическими и реологическими характеристиками, приемлемыми для переработки методами литья под давлением и экструзии.

The current trend of production of new materials substitutes of wood to Republic of Belarus is connected with creation of hi-tech knowledge-intensive production of an environmentally friendly material – the thermoplastic wood and polymeric composite (WPC).

The main problem of creation of high-filled DPK is that at introduction of wood fillers the complex of indicators of mechanical and rheological properties, in particular strength characteristics and the composition indicator of fluidity of fusion (IFF) considerably changes. In work DPK samples from chemically modified thermolayer and a wood flour with the raised physicomachanical and rheological characteristics accepted for processing of compositions by methods of molding under pressure and extrusion were received.

**Введение.** Сегодня важное значение имеет разработка новых технологий получения композиционных материалов, в которых базовые полимеры заменяются более новыми, экологичными в производстве и безопасными в эксплуатации готового изделия. Одним из таких направлений является замена терморезактивных связующих при производстве древесно-полимерных композитов на термопласты и создание высокотехнологичного производства экологически чистого материала – термопластичного древесно-полимерного композита (ДПК).

У изделий из ДПК есть специфический набор позитивных свойств: эстетичный внешний вид, сравнительно небольшая плотность, хорошая прочность, стойкость к атмосферным осадкам, водонепроницаемость, сродство с деревом, отсутствие усадки и коробления, легкость обработки, простота монтажа, экологичность, звукопроницаемость, низкие эксплуатационные затраты. Древесно-полимерный композиционный материал объединяет механические и химические достоинства своих двух составляющих: древесины и полимера [1].

В качестве древесного наполнителя могут быть использованы древесная мука, а также различные древесные отходы.

Требованиями к применяемой в ДПК древесной муке, определяющими его свойства, яв-

ляются размеры частиц и влажность. Количество наполнителя может достигать 80% [2].

В качестве полимерного связующего используют полиолефины и ПВХ.

Основной проблемой создания высоконаполненных ДПК является то, что при введении наполнителей значительно изменяется комплекс прочностных и технологических характеристик композиции.

**Основная часть.** Целью исследований являлось получение древесно-полимерных композитов из модифицированного термопласта и древесной муки с повышенными физико-механическими характеристиками.

Определение предпочтительного содержания наполнителя и модифицирующих добавок в ДПК производилось по физико-механическим и технологическим характеристикам, таким как ударная вязкость, прочность при статическом изгибе, показатель текучести расплава.

В качестве древесной составляющей использовалась древесная мука сосны с удельной поверхностью 20 м<sup>2</sup>/г. Массовое содержание вводимого наполнителя составляло от 10 до 60 мас. %. В качестве полимерной составляющей 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 полимеров были выбраны с учетом того,

что для изготовления образцов нами была принята технология литья под давлением. Использование низковязких полимерных материалов улучшает распределение древесной муки в связующем, что приведет к повышению физико-механических характеристик получаемых образцов.

В качестве модифицирующих добавок вводился пероксид дикумила (ПДК) в количестве 0,2 мас. %, что позволило активировать полимерные молекулы для улучшения взаимодействия с древесным наполнителем, и диоктилфталат (ДОФ) в количестве 3 мас. % для улучшения распределения компонентов смеси и улучшения текучести, а следовательно, технологичности композиции при переработке.

Температурный режим переработки композиций был выбран в диапазоне 150–190°C. Это ограничение обусловлено невысокой термостойкостью древесины. Однако следует отметить, что данное ограничение не является абсолютным, поскольку в древесно-полимерных композициях может использоваться делигнифицированная целлюлоза, а лигнин является наиболее чувствительным к температуре компонентом древесных материалов.

Переработка композиций производилась методом литья под давлением.

При исследовании зависимости ударной вязкости от дисперсного состава и массового содержания древесного наполнителя были получены результаты, которые представлены в табл. 1.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания наполнителя снижается ударная вязкость. Происходит формирование переходного слоя, в котором макромолекулы полимера частично утрачивают сегментальную подвижность в результате сорбции на поверхности наполнителя, из-за чего ухудшаются ударные характеристики материала. Введение модифицирующих добавок приводит к увеличению ударной вязкости за счет усиления взаимодействия по-

лиолефинов с компонентами древесины. Активация полиолефинов ПДК ведет к взаимодействию макрорадикалов полиолефинов с фенольными гидроксилами и с реакционноспособными атомами лигнина.

Сформированные связи увеличивают взаимодействие компонентов композиции, а наличие пластификатора ДОФ увеличивает подвижность, что приводит к возрастанию ударной вязкости.

Так же в ходе эксперимента были проведены исследования по влиянию состава композиции на прочностные характеристики при статическом изгибе. Полученные результаты прочности при статическом изгибе представлены в табл. 2.

Согласно полученным результатам можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания древесной муки снижается прочность при статическом изгибе. На разрушение наполненных пластиков значительное влияние оказывают структурные особенности пограничного слоя полимера и наличие на границе раздела полимер – наполнитель микроскопических дефектов. Концентрация напряжений в этих местах – одна из причин появления трещин. Микротрещина, развиваясь в наполненном полимере, может «упереться» в частицу наполнителя, что ведет к замедлению процессов разрушения. С другой стороны, наполнитель является концентратором напряжений, что делает полимер более хрупким. Вследствие этого прочностные свойства наполненного материала будут определяться преобладанием одного из этих процессов.

Результаты, полученные при исследовании модифицированных композиций, коррелируют с вышеописанными выводами, поскольку ДОФ, являясь «смазывающей» добавкой, способствуют улучшению контакта на границе раздела наполнитель – полимер, а пероксид дикумила увеличивает прочность термопластичной матрицы, что в свою очередь приводит к повышению прочности всей системы.

Таблица 1

**Ударная вязкость**

Массовое содержание наполнителя, %		0	20	30	40	50	60
Ударная вязкость исходной композиции, Дж/м <sup>2</sup>	ПП	600	138	115	89	72	58
	ПЭ	600	200	143	118	103	97
Ударная вязкость композиции с модифицирующими добавками, Дж/м <sup>2</sup>	ПП	630	256	240	210	200	195
	ПЭ	640	340	310	275	221	212

Таблица 2

**Прочность при статическом изгибе**

Массовое содержание наполнителя, %		0	20	30	40	50	60
Прочность при изгибе исходной композиции, кгс/мм <sup>2</sup>	ПП	3,54	4,24	4,40	4,21	3,92	3,42
	ПЭ	4,27	4,61	4,79	4,54	4,08	3,49
Прочность при изгибе композиции с модифицирующими добавками, кгс/мм <sup>2</sup>	ПП	3,65	4,44	4,62	4,31	4,11	3,62
	ПЭ	4,33	4,73	4,85	4,65	4,18	3,55

Таблица 3

**Показатель текучести расплава**

Массовое содержание наполнителя, %		0	20	30	40	50	60
Показатель текучести расплава композиции, г/10мин	ПП	35,4	6,2	3,2	2,2	1,7	0,9
	ПЭ	18,1	5,9	3,0	1,9	1,5	0,9

В ходе эксперимента были проведены исследования по влиянию дисперсного состава и массового содержания древесного наполнителя на текучесть расплава. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Проанализировав результаты, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания наполнителя снижается показатель текучести расплава.

Это связано с тем, что с увеличением концентрации древесной муки увеличивается внутреннее трение в системе, что приводит к увеличению вязкости расплава.

Введение ПДК и ДОФ не привело к значительному изменению показателя ПТР в сравнении с наполненной системой в связи с тем, что пластифицирующее действие ДОФ перекрывает влияние ПДК и ПТР не претерпевает каких-либо значительных изменений.

**Заключение.** Проанализировав результаты, полученные в ходе проведения научно-исследовательской работы, можно сделать вывод о том, что образцы, полученные на основе полипро-

пилена (полиэтилена) и древесной муки, обладают достаточными эксплуатационно-прочностными свойствами по сравнению с образцами, полученными на основе чистого полимера.

Проведенные исследования показали, что введение модифицирующих добавок позволило повысить физико-механические свойства ДПК при незначительном снижении реологических характеристик, что позволяет перерабатывать разработанные композиции не только экструзией, но и методом литья под давлением.

**Литература**

1. Клесов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А. А. Клесов. – СПб.: НОИТ, 2010. – 756 с.
2. Древесно-полимерные композиционные материалы // Сетевая академия мебели. С-a-m.narod.ru. [Электронный ресурс] – М., 2002. – Режим доступа: <http://c-a-m.narod.ru/wpc/wood-plastic-composites-defin.html>. – Дата доступа: 03.05.2012.

*Поступила 28.02.2013*

УДК 676.22.017:547.914

**С. А. Гордейко**, аспирант (БГТУ);**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**В. Л. Флейшер**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. А. Драпеза**, младший научный сотрудник (БГТУ);**М. В. Андрихова**, аспирант (БГТУ); **Д. С. Макарова**, студентка (БГТУ)

### ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ТАРОУПАКОВОЧНОЙ БУМАГИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Азотсодержащие соединения синтезированы впервые на кафедре химической переработки древесины. Эти полимеры, в состав которых входят amino- и амидогруппы, отличаются от традиционных водорастворимостью, регулярностью и линейностью. Сущность получения исследуемых азотсодержащих соединений основана на химическом взаимодействии диэтиленetriamina с канифолью и адипиновой (фумаровой) кислотой. Amino- и амидогруппы участвуют в образовании дополнительных упрочняющих связей. Проведенные испытания образцов бумаги, содержащие в своей композиции азотсодержащие соединения, показали, что новые синтезированные полимеры проявляют упрочняющее действие аналогично действию импортных соединений Maresin и Melapret.

Nitrogen-containing compounds were synthesized for the first time in the department of chemical processing of wood. These polymers, which contain amino and amidogroups, different water solubility, regularity and linearity. The essence of obtaining nitrogen compounds studied based on the chemical interaction with rosin diethylenetriamine and adipic (fumaric) acid. Amino and amidogroups participate in the formation of additional strengthening ties. The tests of samples of paper containing his compositions containing compounds, have shown that the new synthesized polymers exhibit strengthening effect similar to the effect of import connections Maresin and Melapret.

**Введение.** К прочности тароупаковочной бумаги, используемой для упаковки пищевых продуктов и промышленных товаров, предъявляются высокие требования. Особую роль играют упрочняющие добавки, без которых достаточно трудно обеспечить высокие значения таких показателей, как разрушающее усилие в сухом состоянии, разрывная длина, жесткость при разрыве, поглощение энергии при разрыве.

Кроме того, современное развитие бумажного и картонного производства характеризуется необходимостью замены дефицитного и дорогостоящего первичного волокнистого сырья (целлюлозы) на доступное и более дешевое вторичное сырье (макулатуру). Для целлюлозного сырья характерны однородный фракционный состав и стабильные бумагообразующие свойства, в то время как макулатурное сырье обладает неоднородным фракционным составом и, следовательно, нестабильными бумагообразующими свойствами [1].

Поэтому использование макулатуры в технологии тароупаковочной бумаги диктует необходимость применения высокоэффективных упрочняющих добавок. На ведущих бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь, стран СНГ и за рубежом широко применяют упрочняющие добавки, к числу которых относятся Maresin и Melapret. Однако их высокая стоимость сдерживает применение этих соединений в композиции тароупаковочной бу-

маги из-за повышения себестоимости готовой продукции.

Одним из перспективных способов упрочнения макулатурных видов бумаги, используемых в качестве тароупаковочной, относится способ, основанный на применении в их композиции азотсодержащих соединений. Их упрочняющее действие может проявляться в образовании дополнительных связей между присутствующими азотсодержащими группами с гидроксильными группами целлюлозных волокон [2]. Следствием этого является повышение прочности бумаги.

Цель работы – разработка технологического режима использования новых синтезированных азотсодержащих соединений для повышения прочности тароупаковочной бумаги.

**Основная часть.** Образцы тароупаковочной бумаги массой 80 г/м<sup>2</sup> изготавливали на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «ErnstNaage», Германия) из бумажной массы, представляющей собой дисперсную систему, в которой дисперсная фаза – волокна, а дисперсионная среда – вода.

Физико-механические испытания образцов бумаги проводили на комплекте приборов фирмы «Lorentzen & Wettre» (Швеция). При этом разрывную длину ( $R$ , м), сопротивление при разрыве ( $S$ , кН/м), удлинение и растяжение ( $L$ , % от первоначальной длины), поглощение энергии ( $W$ , Дж/м<sup>2</sup>), модуль Юнга ( $Z$ , ГПа), жесткость образцов бумаги ( $E$ , кН/м) определяли

на горизонтальной машине TensileTester по ISO 1924/24, SCAN P67, TAPPI T494.

Для оценки прочности образцов бумаги при их разрыве использовали следующие показатели [3]:

– сопротивление при разрыве

$$S = \frac{F}{b}, \quad (1)$$

где  $F$  – максимальное усилие растяжения, Н;  
 $b$  – исходная ширина образца, мм;  
– растяжение

$$R = \frac{100 \cdot S}{l}, \quad (2)$$

где  $S$  – удлинение при разрыве, мм;  $l$  – первоначальная длина образца для испытания, мм;  
– поглощение энергии

$$W = \frac{1000 \cdot U}{l \cdot b}, \quad (3)$$

где  $U$  – площадь под кривой усилие – удлинение, мДж;  $b$  – первоначальная ширина образца для испытания, мм;  
– жесткость

$$E = \frac{C \cdot l}{b}, \quad (4)$$

где  $C$  – максимальный наклон кривой на графике в координатах усилие – удлинение (Н/мм);  
– модуль Юнга

$$Z = \frac{E}{t}, \quad (5)$$

где  $E$  – жесткость при разрыве, кН/м;  $t$  – толщина образца для испытания, мм;  
– разрывная длина

$$R = 10^{-3} \cdot \frac{F \cdot L}{m \cdot 9,81}, \quad (6)$$

где  $F$  – разрывное усилие, Н;  $L$  – длина образца для испытания, мм;  $m$  – вес образца для испытания между зажимами, г.

Для моделирования нестабильных макулатурных волокон в дисперсной системе были использованы стандартные волокна целлюлозы лиственной сульфатной (ГОСТ 28172–89), имеющие однородный фракционный состав со средней длиной 0,8–1,2 мм.

Сущность приготовления волокнистой суспензии заключалась в том, что роспуск волокнистого сырья проводили в дезинтеграторе марки БМ-3. Распушенную 4%-ную волокнистую массу размалывали в мельнице НДМ-3 комплекта ЛКР-1. Степень помола волокнистой суспензии составляла 40°ШР [3].

Образцы бумаги отличались содержанием в их структуре азотсодержащих соединений, впервые синтезированных на кафедре химической переработки древесины при использовании фумаровой (ФК), адипиновой (АК) кислоты, диэтилентриамина (ДЭТА) и канифоли.

Их характеристика приведена в табл. 1. Азотсодержащие соединения вводили в волокнистую суспензию, их расход увеличивали от 0,5 до 2,0 % от а. с. в. ( $R$ , %).

Новые синтезированные азотсодержащие соединения (номера 1–7) отличались от традиционно используемых Maresin и Melapret величиной рН рабочего раствора, имеющего концентрацию 2%, и зарядом макромолекул. Установлено, что водные 2%-ные растворы новых синтезированных соединений имеют рН 9,25–11,20, а для Maresin и Melapret рН составляет 3,42–3,75. Из табл. 1 видно, что заряд макромолекул синтезированных соединений существенно отличается от заряда Maresin и Melapret. Кислотное число новых синтезированных азотсодержащих соединений практически одинаково и находится в диапазоне 12,0–12,6 мг КОН/г для соединения с ФК и 15,0 мг КОН/г для соединения с АК.

Таблица 1

Характеристика азотсодержащих соединений

Номер азотсодержащего соединения	Состав соединения	Свойства азотсодержащих соединений		
		рН	Кислотное число, мг КОН/г	Заряд, мВ
Новые синтезированные				
Номер 1	ФК + ДЭТА + канифоль (5%)	9,25	12,6	–18
Номер 2	ФК + ДЭТА + канифоль (10%)	9,55	12,8	–20
Номер 3	ФК + ДЭТА + канифоль (15%)	9,45	12,8	–19
Номер 4	АК + ДЭТА (1 : 1,2)	11,00	15,0	+22
Номер 5	АК + ДЭТА + канифоль (5%)	10,8	15,0	–22
Номер 6	АК + ДЭТА + канифоль (10%)	11,00	15,0	–97
Номер 7	АК + ДЭТА + канифоль (20%)	11,20	15,0	+236
Традиционно используемые				
Номер 8	Maresin	3,75	–	+758
Номер 9	Melapret	3,42	–	+675

Таблица 2

## Значения прочности образцов бумаги при ее разрыве

R, % от а. с. в.	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	Сопротив- ление раз- рыву, кН/м	Разрыв- ная дли- на, км	Удли- нение, мм	Растя- жение, %	Поглощение энергии, Дж/м <sup>2</sup>	Модуль Юнга, ГПа	Жесткость при разры- ве, кН/м
Волокнистая суспензия								
0	43,5	2,90	2,22	1,70	1,70	34,92	5,175	414,0
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 1								
0,5	21,1	1,41	1,79	1,29	1,29	12,40	0,975	233,9
1,0	23,4	1,56	1,99	1,18	1,18	13,60	1,284	283,8
1,5	22,8	1,52	1,94	1,03	1,03	10,09	1,080	262,5
2,0	24,6	1,64	2,09	1,24	1,24	13,96	1,211	284,5
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 2								
0,5	23,2	1,54	1,97	1,00	1,00	11,59	1,285	320,0
1,0	28,5	1,90	2,42	1,36	1,36	18,02	1,244	325,8
1,5	25,2	1,68	2,14	1,09	1,09	12,16	1,187	295,5
2,0	23,9	1,60	2,03	1,30	1,30	14,21	0,995	249,7
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 3								
0,5	27,1	1,81	2,3	1,48	1,48	19,11	1,172	303,6
1,0	22,4	1,49	1,9	1,39	1,39	14,44	0,944	242,6
1,5	29,9	2,00	2,54	1,17	1,17	15,90	1,436	360,5
2,0	24,4	1,63	2,07	1,00	1,00	11,13	1,178	312,1
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 4								
0,5	26,3	1,75	2,24	1,18	1,18	14,27	1,283	315,7
1,0	30	2,00	2,55	1,60	1,60	22,60	1,211	300,3
1,5	26,7	1,78	2,27	1,68	1,68	21,30	1,090	267,1
2,0	27,1	1,81	2,31	1,17	1,17	14,42	1,223	315,6
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 5								
0,5	41,3	2,75	1,98	1,48	1,48	27,77	5,055	404,4
1,0	39,9	2,66	2,15	1,42	1,42	25,58	4,769	381,5
<b>1,5</b>	<b>52,2</b>	<b>3,48</b>	<b>2,91</b>	<b>1,34</b>	<b>1,34</b>	<b>31,16</b>	<b>6,561</b>	<b>524,9</b>
<b>2,0</b>	<b>56,2</b>	<b>3,75</b>	<b>2,99</b>	<b>1,62</b>	<b>1,62</b>	<b>42,38</b>	<b>6,803</b>	<b>544,3</b>
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 6								
0,5	47,3	3,15	2,42	1,34	1,34	28,41	6,031	482,5
1,0	42,5	2,83	2,33	1,51	1,51	29,28	4,998	399,9
1,5	44,6	2,98	2,57	1,50	1,50	30,61	5,391	431,3
2,0	43,3	2,89	1,95	1,77	1,77	35,81	5,055	404,4
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 7								
<b>0,5</b>	<b>51,3</b>	<b>3,42</b>	<b>2,46</b>	<b>1,47</b>	<b>1,47</b>	<b>34,46</b>	<b>6,355</b>	<b>508,4</b>
1,0	50,2	3,35	2,28	1,06	1,06	22,99	6,907	552,5
1,5	53,2	3,55	2,41	1,52	1,52	36,85	6,601	528,1
<b>2,0</b>	<b>55,6</b>	<b>3,71</b>	<b>2,47</b>	<b>1,53</b>	<b>1,53</b>	<b>39,53</b>	<b>6,997</b>	<b>559,8</b>
Волокнистая суспензия + азотсодержащее соединение номер 8								
0,5	46,5	3,10	2,33	1,19	1,19	24,61	6,327	506,1
<b>1,0</b>	<b>56,7</b>	<b>3,78</b>	<b>2,73</b>	<b>1,37</b>	<b>1,37</b>	<b>35,59</b>	<b>7,496</b>	<b>599,6</b>
1,5	46,7	3,12	1,97	1,10	1,10	22,65	6,342	507,4
2,0	40,6	2,71	1,82	1,20	1,20	22,53	5,476	438,0
Волокнистая суспензия + Maresin								
0,5	52,1	4,14	2,72	1,78	1,78	51,34	7,191	575,3
1,0	47,5	3,16	2,04	1,10	1,10	22,57	6,215	497,2
1,5	50,6	3,37	2,82	1,76	1,76	41,63	5,701	456,1
2,0	49,8	3,32	2,75	1,69	1,69	38,80	5,684	454,7
Волокнистая суспензия + Melapret								
0,5	59,1	3,94	2,89	1,30	1,30	34,21	7,710	616,8
1,0	51,6	3,44	2,78	1,21	1,21	27,87	6,803	544,3
1,5	56,7	3,78	2,66	1,69	1,69	44,63	6,517	521,3
2,0	51,4	3,43	2,27	1,42	1,42	33,14	6,461	516,9

Результаты испытаний изготовленных образцов бумаги с применением новых синтезированных азотсодержащих соединений и традиционно используемых соединений представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что образцы бумаги, в композиции которой присутствуют новые синтезированные азотсодержащие соединения номер 5 (АК + ДЭТА), номер 6 (АК + ДЭТА + канифоль (5%)), номер 7 (АК + ДЭТА + канифоль (10%)), номер 8 (АК + ДЭТА + канифоль (20%)), обладают прочностью, не уступающей прочности образцов бумаги, содержащих традиционно используемые азотсодержащие соединения Maresin и Melapret. Об этом свидетельствуют повышение разрушающего усилия в сухом состоянии от 26,3 до 56,7 Н (в 2,2 раза), разрывной длины от 1,82 до 2,99 км (в 1,6 раза), поглощение энергии от 14,27 до 42,38 Дж/м<sup>2</sup> (в 2,9 раза), жесткости от 267,1 до 599,6 кН/м (в 2,2 раза), модуля Юнга от 1,090 до 7,496 ГПа (в 6,9 раза).

Выделенные значения приведенных показателей качества для азотсодержащих соединений номер 5 (расход 1,5 и 2,0%), номер 7 (расход 0,5 и 2,0%), номер 8 (расход 1,0% от а. с. в.) свидетельствуют о достаточно высокой эффективности синтезированных нами соединений при упрочнении образцов бумаги.

**Заключение.** Азотсодержащие соединения, полученные впервые на кафедре химической переработки древесины путем химического взаимодействия адипиновой (фумаровой) кислоты с диэтилентриамином и канифолью, имеют рН 9,25–11,20, кислотное число 12,6–15,0 мг КОН/г и заряд от –97 до +236 мВ. Установлено, что высокими упрочняющими свойствами обладают соединения, в состав которых входит адипиновая кислота с диэтилентриамином и канифолью. При их расходе 1,5 и 2,0% (номер 5), 0,5 и 2,0% (номер 7), 1,0% от а. с. в. (номер 8) обеспечивается требуемая прочность бумаги, так как новые синтезированные полимеры проявляют упрочняющее действие аналогично действию импортных соединений Maresin и Melapret.

### Литература

1. Черная, Н. В. Теория и технология клеевых видов бумаги и картона / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2009. – 394 с.
2. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 648 с.
3. Черная, Н. В. Технология бумаги и картона: метод. указания к лабораторным работам / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2006. – 56 с.

*Поступила 01.03.2013*



УДК 676.038.22

**Я. В. Касперович**, магистрант (БГТУ);**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ  
КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА БУМАЖНЫХ МАСС  
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТАРОУПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ**

Статья посвящена изучению влияния композиционного состава бумажных масс на свойства бумаги из макулатуры. С применением метода математического планирования и решения задачи оптимизации установлено оптимальное содержание проклеивающего вещества и катионного крахмала в композиции бумажной массы, составляющее соответственно 0,109 и 0,5% от а. с. в. Показано, что для достижения требуемых значений разрывной длины 3700 м, поглощения энергии при разрыве 34,2 кДж/м<sup>2</sup>, пухлости 2,39 см<sup>3</sup>/г и удлинения 1,6 мм степень помола бумажной массы должна составлять 45°ШР.

The paper deals with the study of paper pulp composition influence on properties of paper based on waste paper raw materials. Application of the method of mathematical planning and solution of optimization tasks helped to establish the optimum contents of a sizing agent and cationic starch in the paper pulp composition, comprising 0.109 and 0.5% of a.d.s. respectively. It is shown that the degree of paper pulp beating should be 45°ШР in order to achieve the required values of breaking length 3700 m, energy absorption at break 34.2 kJ/m<sup>2</sup>, bulk 2.39 sm<sup>3</sup>/g and elongation 1.6 mm.

**Введение.** Развивающиеся технологии целлюлозно-бумажных производств играют важную роль в снижении удельной ресурсоемкости технологических процессов, улучшении свойств получаемых материалов и особенно в повышении прочностных свойств бумаги и картона.

Можно отметить некоторые известные способы повышения прочностных характеристик бумажной продукции: повышение прочности связей; улучшение формования полотна; применение химических продуктов, имеющих в составе молекулы активные группы с высокой энергией связеобразования; оптимизация размола, поскольку кроме химикатов есть главные компоненты массы: волокно и вода, где волокно не только за счет коллоидных взаимодействий и химических связей, но и за счет механических переплетений создает прочное полотно.

Однако следует упомянуть о том, что производство бумаги и картона немислимо без использования натуральных и синтетических химических продуктов неорганического и органического происхождения, без адаптированной к конкретным условиям химической технологии, решающей задачи повышения производительности бумагоделательных машин и качества продукции, экономии полуфабрикатов и свежей воды, энергоресурсов, задачи экологической безопасности.

Ранее было установлено [1], что изменение композиционного состава бумажной массы приводит к изменению как структурно-механических, так и прочностных свойств изготовленных образцов бумаги. Так, при содержании в композиции проклеивающего вещества для образцов бумаги характерна меньшая пухлость, что, вероятно, связано с использованием крахмала в

композиции бумаги, который обеспечивает ряду с повышением удержания проклеивающего вещества в структуре бумаги удержание связывание мелких волокон, содержание которых возрастает с увеличением степени помола.

Важно отметить, что использование в композиции бумажной массы химикатов для гидрофобизации в сочетании с крахмалом приводит к повышению показателя поглощение энергии при разрыве, характеризующего косвенно изменение количества межволоконных сил связи в бумаге. Одновременно с этим возрастает жесткость исследуемых образцов. Более высокие значения показателя наблюдаются у образцов, содержащих в композиции проклеивающее вещество в сочетании с крахмалом.

Таким образом, на качество изготавливаемой бумажной продукции влияет ряд факторов, оперативное управление и контроль которых позволит получить конкурентноспособную на мировом рынке продукцию с требуемым комплексом структурных и физико-механических свойств.

**Основная часть.** Целью настоящей работы являлось исследование композиционного состава бумажных масс и оптимизация основных факторов (степени помола бумажной массы и расходов вспомогательных химических веществ) изготовления тароупаковочных видов бумаги из макулатурного сырья с требуемым комплексом структурных и физико-механических свойств.

В качестве исходного волокнистого сырья для изготовления образцов бумаги применяли макулатуру смешанную марок МС-6Б, МС-13В (ГОСТ 10700–97). Проклейку бумажной массы осуществляли эмульсией на основе димеров ал-

килкетена (АКД) («Ультрасайз-200» ТУ 2499-004-70048729-07) в сочетании с катионным крахмалом («Hi-Cat» ТУ 9187-002-96457359-07).

Для определения оптимальных параметров процесса изготовления образцов бумаги использовали математическое планирование эксперимента с реализацией плана Коно [2].

В композиции бумажной массы варьировали расход катионного крахмала (X1), расход проклеивающего вещества (X2) и степень помола бумажной массы (X3).

Выбранные факторы измеряемы с достаточной точностью, управляемы и однозначны, совместимы одни с другими и не связаны между собой линейными корреляционными связями. Условия проведения эксперимента отображены в табл. 1.

Таблица 1

## Условия проведения эксперимента

Факторы варьирования	Уровни варьирования		
	1	2	3
X1	0,5	0,6	0,7
X2	0,08	0,10	0,12
X3	35	40	45

В качестве критериев оптимизации были выбраны следующие показатели, комплексно характеризующие качество изготавливаемой бумажной продукции: пухлость, см<sup>3</sup>/г (Y1); удлинение, мм (Y2); разрывная длина, км (Y3); поглощение энергии при разрыве, Дж/м<sup>2</sup> (TEA)

(Y4); впитываемость при одностороннем смачивании, г/м<sup>2</sup> (ВПИТ) (Y5). Дополнительно были определены модуль Юнга, ГПа (Y6), и жесткость при разрыве, кН/м (Y7).

Результаты испытаний изготовленных образцов бумаги представлены в табл. 2.

На основании полученных экспериментальных данных с использованием пакета MS Excel были рассчитаны коэффициенты полиномиальных уравнений второго порядка, описывающих изменение показателей Y1–Y5 в зависимости от факторов процесса X1–X3. Адекватность полученных математических моделей оценивалась по критерию Фишера [2]. Для анализа полученных результатов были построены трехмерные диаграммы, представляющие собой графические зависимости показателей качества (пухлости, разрывной длины, поглощения энергии при разрыве) изготовленных образцов бумаги от расходов проклеивающего вещества и катионного крахмала при фиксированных значениях степени помола бумажной массы (35, 40 и 45°ШР), представленные на рис. 1–3.

Как видно из рис. 1, максимум значений пухлости образцов бумаги (2,40–2,70 см<sup>3</sup>/г) наблюдается при расходах катионного крахмала и проклеивающего вещества 0,1 и 0,6% от а. с. в. соответственно во всем диапазоне варьирования степени помола бумажной массы. Однако наибольшими значениями пухлости обладают образцы бумаги, изготовленные из бумажной массы со степенью помола 35°ШР.

Таблица 2

## Результаты испытаний образцов бумаги

Номер опыта	Y1, см <sup>3</sup> /г	Y2, мм	Y3, км	Y4, Дж/м	Y5, г/м <sup>2</sup>	Y6, ГПа	Y7, кН/м
1	2,677	1,17	2,44	14,78	57,68	1,548	305,0
2	2,402	1,47	3,80	29,66	67,35	2,242	410,0
3	2,374	1,26	2,84	18,53	73,39	1,893	344,4
4	2,541	1,54	2,92	23,95	70,40	1,740	325,6
5	2,492	1,54	3,55	28,93	67,06	2,075	382,4
6	2,689	1,22	2,46	15,49	73,92	1,511	298,4
7	2,686	1,15	2,35	13,90	58,27	1,454	289,9
8	2,551	1,45	2,79	21,60	30,30	1,782	326,1
9	2,406	1,61	3,69	31,63	42,81	2,226	393,8
10	2,697	1,25	2,53	16,70	50,15	1,565	307,2
11	2,654	1,22	2,45	15,27	28,63	1,456	288,0
12	2,381	1,66	3,55	31,55	45,95	2,097	368,5
13	2,583	1,35	2,86	20,46	35,53	1,787	339,4
14	2,421	1,44	3,12	23,86	48,35	1,995	361,2
15	2,165	1,64	3,92	34,27	28,89	2,507	409,9
16	2,439	1,36	2,81	19,95	26,74	1,837	332,4
17	2,634	1,32	2,39	17,22	26,87	1,466	290,3
18	2,635	1,20	2,57	16,12	23,90	1,621	327,6
19	2,541	1,35	2,88	20,26	34,58	1,783	339,7
20	2,421	1,57	3,63	30,33	26,74	2,168	394,1
21	2,251	1,53	3,67	29,85	57,23	2,279	398,1

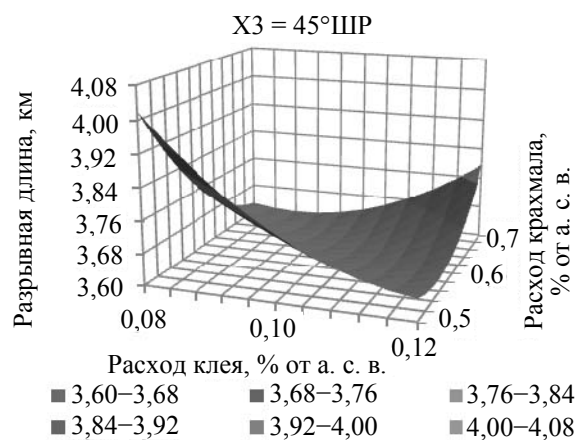
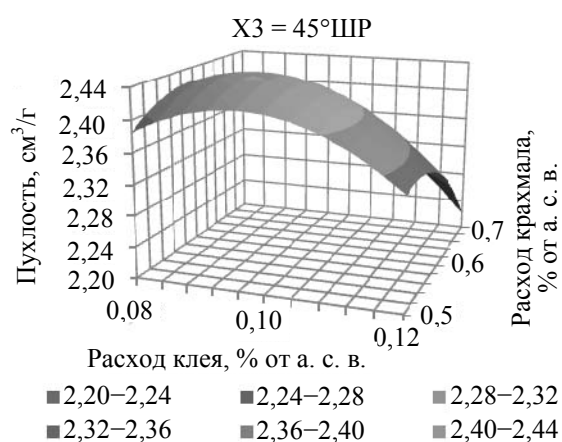
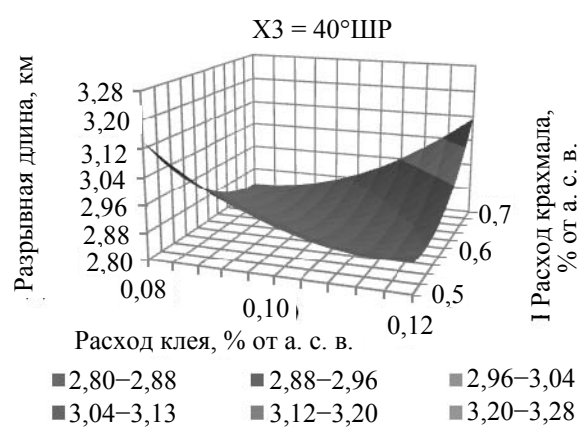
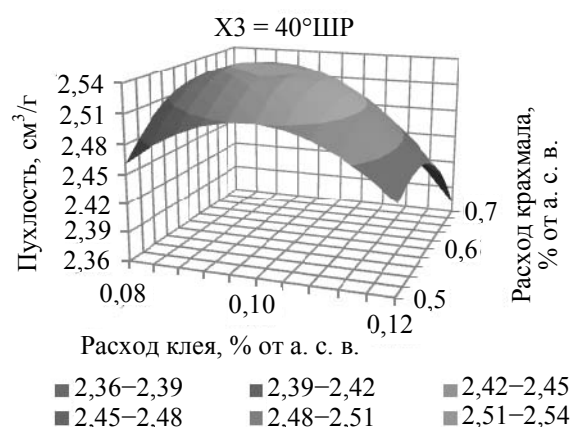
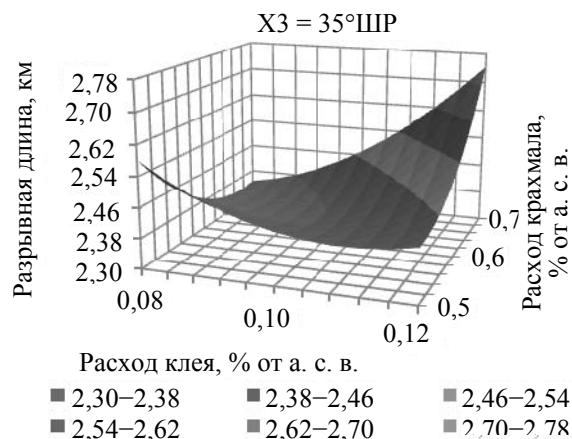
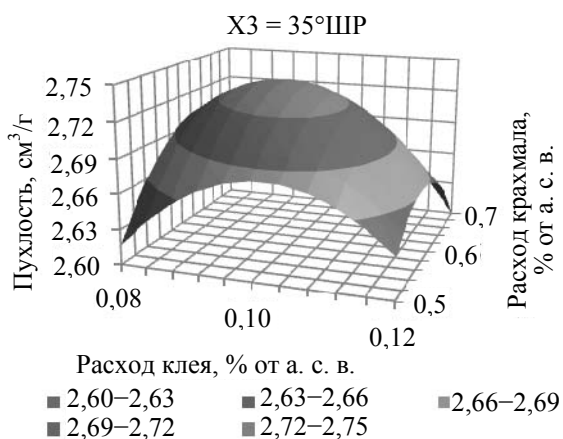


Рис. 1. Зависимость пухлости образцов бумаги от расхода проклеивающего вещества и катионного крахмала при фиксированных значениях степени помола бумажной массы (35; 40; 45°ШР)

Сравнительно высокие значения пухлости образцов бумаги при степени помола массы 35°ШР связаны с наличием большего количества длинноволокнистой фракции и менее плотной их упаковки в структуре бумажного листа [1].

Существенное повышение разрывной длины наблюдается при увеличении степени помола бумажной массы из макулатуры от 35 до 45°ШР (рис. 2). Это обусловлено большим фибриллированием волокон, достигаемым в процессе размо-

Рис. 2. Зависимость разрывной длины образцов бумаги от расхода проклеивающего вещества и катионного крахмала при фиксированных значениях степени помола бумажной массы (35; 40; 45°ШР)

ла. Причем увеличение расхода катионного крахмал с одновременным снижением расхода проклеивающего вещества способствует повышению прочности изготовленных образцов бумаги.

Как видно из рис. 3, наибольшие значения поглощения энергии при разрыве образцов наблюдаются при наименьшем расходе проклеивающего вещества и наибольшем расходе катионного крахмала в композиции бумажной массы при ее степени помола 45°ШР.

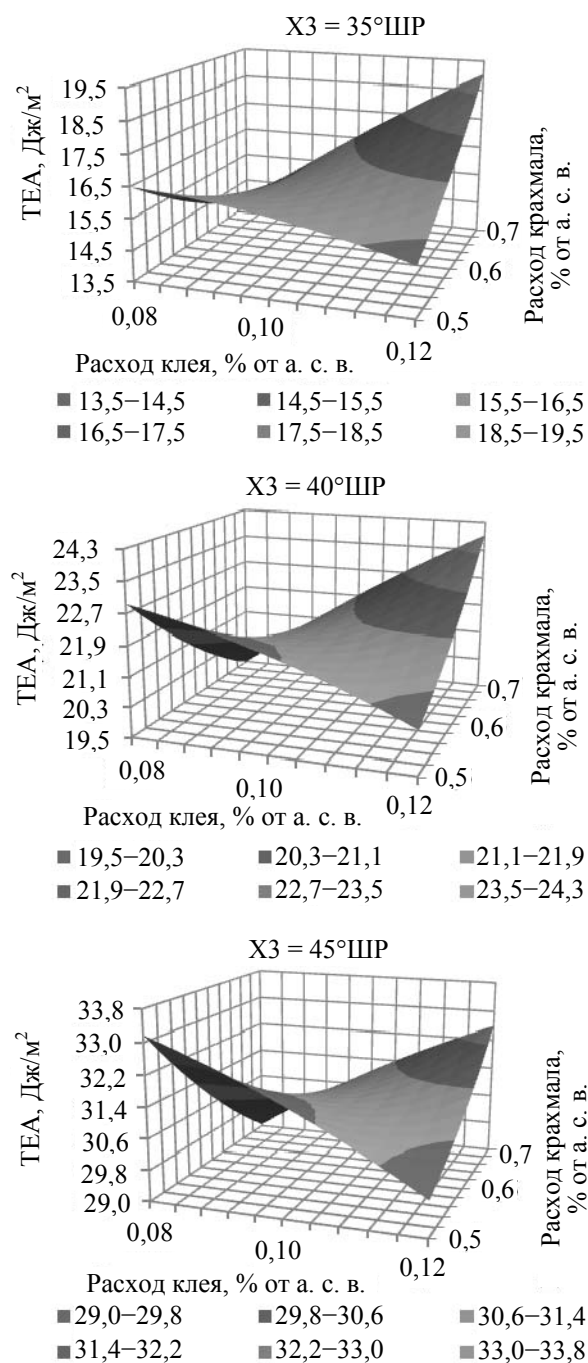


Рис. 3. Зависимость поглощения энергии при разрыве изготовленных образцов бумаги от расхода проклеивающего вещества и катионного крахмала при фиксированных значениях степени помола бумажной массы (35, 40, 45°ШР)

При данной степени помола бумажной массы увеличение расхода проклеивающего вещества с одновременным увеличением расхода катионного крахмала способствует повышению удлинения образцов бумаги. Однако следует отметить, что, учитывая гидрофильность катионного крахмала, наилучшая впитываемость при одностороннем смачивании наблюдается в области меньших расходов катионного крахмала.

Математической обработкой полученных экспериментальных данных путем расчета обобщенного критерия оптимизации были определены оптимальные расходные и режимные параметры составления композиции бумажной массы для изготовления тароупаковочных видов бумаги.

**Заключение.** Установлено оптимальное содержание катионного крахмала (0,5% от а. с. в.) и проклеивающего вещества на основе АКД (0,109% от а. с. в.) в композиции бумажной массы со степенью помола 45°ШР. При этом расчетное значение разрывной длины составит 3700 м, поглощения энергии при разрыве 34,2 кДж/м<sup>2</sup>, пухлости 2,39 г/м<sup>2</sup>, удлинения 1,6 мм.

Таким образом, полученные результаты позволяют научно обосновать и расширить представления о формировании структурно-механических свойств бумаги в процессе ее производства и могут найти применение при выборе технологических параметров, оборудования и исходного сырья с целью управления качеством продукции.

### Литература

1. Касперович, Я. В. Особенности использования макулатурного сырья в композиции тароупаковочных видов бумаги / Я. В. Касперович, Н. В. Жолнерович // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – С. 198–202.

2. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Красноярский гос. ун-т, 1982. – 192 с.

Поступила 05.03.2013

УДК 676.22.017

**Т. О. Щербакова**, аспирант (БГТУ);**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);**П. В. Муравейко**, студент (БГТУ)**СВОЙСТВА БУМАГИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАСХОДА  
СИНТЕТИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Показано, что замена природного наполнителя (сульфата бария) с размером частиц 1,50–2,00 мкм на синтетический с размером частиц 0,50–0,57 мкм позволяет придать бумаге требуемую белизну и разрывную длину при максимальном сохранении прочности бумажного листа. Установлено, что снижение размера частиц наполнителя от 1,50–2,00 до 0,50–0,57 мкм позволяет повысить степень удержания их в структуре бумаги за счет протекания процесса наполнения в условиях гетероадагуляции при одновременном протекании процесса пенитрации, что положительно отражается на ее печатных свойствах.

It is shown that the replacement of natural filler (barium sulfate) with particle size of the synthetic 1.50–2.00 microns with a particle size 0.50–0.57 microns allows us to give the correct paper whiteness and breaking length but to maximize the strength of the paper sheet. Found that decreasing the size of the filler particles from 1.50–2.00 to 0.50–0.57 microns can help improve their retention in the structure of the paper through the course of the process of filling in heteroadagulation while the process of penetration, which has a positive effect on its printability.

**Введение.** В композиции бумаги и картона широко применяются разнообразные природные наполнители. К их числу относятся бланфикс, каолин, мел, гипс [1] и др. Их использование позволяет не только заменить часть дорогостоящего волокнистого сырья (беленой целлюлозы), но и придать бумаге и покровным слоям полиграфического картона повышенную белизну и зольность. Однако для традиционно используемых природных наполнителей характерно присутствие неоднородных и крупнодисперсных частиц, что уменьшает степень их удержания в структуре бумажного полотна и снижает эффект процесса наполнения из-за неравномерного распределения и непрочной фиксации частиц на поверхности волокон. Одной из основных причин этого является протекание процесса наполнения в условиях гомокоагуляции.

Поэтому замена крупнодисперсных природных наполнителей на высокодисперсные синтетические позволит, на наш взгляд, сместить процесс наполнения из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции, сопровождающийся равномерным распределением и прочной фиксацией частиц наполнителя на поверхности волокон.

К перспективным способам замены сульфата бария (природного наполнителя) относится способ, основанный на получении высокодисперсного синтетического наполнителя путем химического взаимодействия двух (например, хлорида бария и сульфата натрия) или трех соединений с образованием мелкодисперсных частиц дисперсной фазы. В тоже время известно [1], что перевод процесса наполнения от режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции обеспе-

чивает повышенную степень удержания наполнителя в структуре бумаги и способствует повышению белизны готовой продукции при максимальном сохранении ее прочности.

Поэтому проведение исследований по получению синтетического наполнителя и применению его в композиции бумаги и покровных слоев полиграфического вида картона представляют научный и практический интерес.

Цель настоящей работы – разработка технологического режима получения синтетического наполнителя на основе хлорида бария и сульфата натрия и изучение влияния дисперсности полученного сульфата бария на степень удержания его в структуре бумаги, ее белизну и разрывную длину.

**Основная часть.** Работа проводилась в два этапа: на первом – разработка технологического режима получения синтетического наполнителя; на втором – разработка технологического режима его применения в волокнистой суспензии для обеспечения протекания процесса наполнения в режиме гетероадагуляции. Научный и практический интерес представляет протекание процесса пенитрации за счет образования частиц дисперсной фазы синтетического наполнителя в люменах волокон [2].

Средний размер частиц наполнителя определяли по стандартной методике путем изучения скорости их осаждения в соответствии с законом Стокса [1]:

$$r = K\sqrt{v}, \quad (1)$$

где  $r$  – средний размер частиц, мкм;  $K$  – постоянная величина, равная 0,537;  $v$  – скорость движения частицы, м/с.

Степень удержания наполнителя в структуре бумаги определяли по формуле

$$\text{СТУ} = \frac{(Z_6 - Z_B) \cdot 100}{(100 - \Pi) \cdot P} \cdot 100, \quad (2)$$

где СТУ – степень удержания наполнителя, %;  $Z_6$  – зольность бумаги, %;  $Z_B$  – зольность волокна, %;  $\Pi$  – потери наполнителя при прокаливании, %;  $P$  – расход наполнителя, %.

Потери наполнителя при прокаливании определяли по формуле [2]

$$\Pi = \frac{P_1 - P_2}{P_2} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $P_1$  – масса абсолютно сухого наполнителя, г;  $P_2$  – масса абсолютно сухого остатка после прокалывания в муфельной печи при  $(750 \pm 5)^\circ\text{C}$ , г.

На первом этапе для получения синтетического наполнителя (сульфата бария) использовали растворы хлорида бария и сульфата натрия. В водной (дисперсионной) среде протекала реакция



Свойства полученного синтетического и природного наполнителей в виде сульфата бария приведены в таблице.

#### Сравнительная характеристика свойств природного и синтетического наполнителей

Показатель	Наполнитель	
	синтетический	природный
Средний размер частиц, мкм	0,50–0,57	1,50–2,00
Потери наполнителя при прокаливании, %	2,41	2,60
Белизна, %	98–99	98–99

Получено, что синтетический наполнитель существенно отличается от природного дисперсностью, так как размеры частиц дисперсной фазы уменьшаются от 0,50–0,57 до 1,50–2,00 мкм, при этом белизна синтетического наполнителя сопоставима с белизной природного и составляет 98–99%.

На втором этапе изготавливали образцы бумаги и покровных слоев полиграфического картона массой одного метра квадратного 50 г. Степень помола волокнистой суспензии составляла 78°ШР. Процесс наполнения 1%-ной волокнистой суспензии осуществляли путем последовательного введения в нее 10%-ных растворов хлорида бария (компонент 1) и сульфата натрия (компонент 2). Количество введенных компонентов соответствовало стехиометрическому соотношению согласно реакции (5). Расход сульфата бария увеличивали от 5 до 20% от а. с. в.

путем соответствующего увеличения количества вводимых компонентов. Для образования в дисперсионной среде высокодисперсного синтетического наполнителя и протекания затем процесса наполнения в режиме гетероадагуляции и в люменах волокон (пенитрация) необходима температура  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ , концентрация используемых компонентов  $(10 \pm 3)\%$  и равномерное перемешивание дисперсной системы после введения в нее каждого компонента не менее 150 с.

В процессе проведения исследований использовали следующее сырье: термомеханическая масса RTS, хлорид бария (ГОСТ 4108–72) и сульфат натрия (ГОСТ 21458–75). Для сравнения в качестве природного наполнителя использовали бланфикс  $\text{BaSO}_4$  (ГОСТ 30240.1–95). Образцы бумаги изготавливали на листоотливном аппарате марки «Rapid-Ketten» (фирма «ErnstHaage», Германия).

Белизну определяли на спектрофотометре «Колир» (Украина) по СИЕД 65/10. Разрывную длину опытных образцов бумаги и покровных слоев полиграфического картона определяли на горизонтальной разрывной машине «Tensiletester» (фирма «Lorentzen & Wettre», Швеция) по ISO 1924-2.

Свойства образцов бумаги в зависимости от расхода синтетического и природного наполнителей приведены на рис. 1–3.

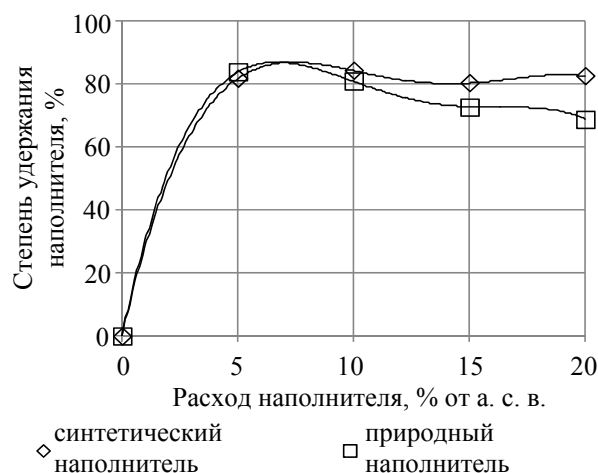


Рис. 1. Изменение степени удержания синтетического и природного наполнителей в зависимости от их расходов

Из рис. 1 видно, что при увеличении расхода наполнителя от 5 до 20% от а. с. в. степень удержания его в структуре бумаги снижается с 84 до 80% (на 4%), а при использовании природного – с 83 до 69% (на 14%). Эти данные свидетельствуют о том, что крупнодисперсный природный наполнитель механически удерживается в структуре бумаги и частично удаляется

с подсеточной водой. Использование синтетического наполнителя позволяет провести процесс наполнения бумаги в режиме гетероадагуляции, а повышение степени удержания его в структуре бумаги свидетельствует, на наш взгляд, о протекании процесса пенитрации.

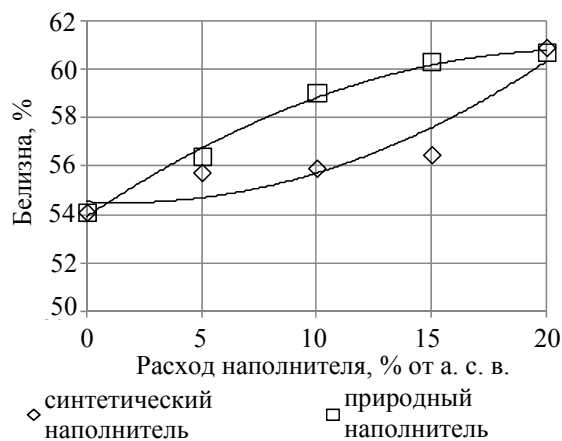


Рис. 2. Изменение белизны образцов бумаги в зависимости от расходов природного и синтетического наполнителей

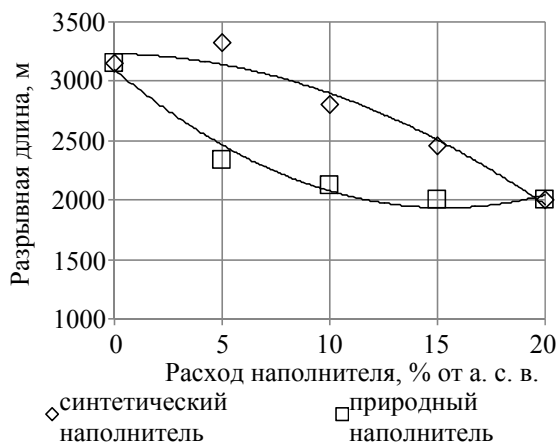


Рис. 3. Изменение разрывной длины бумаги в зависимости от расходов синтетического и природного наполнителей

Из рис. 2 видно, что с увеличением расхода природного и синтетического наполнителей от 0 до 20% а. с. в. белизна образцов бумаги повышается с 54 до 61%. Одной из основных причин является повышение степени удержания частиц синтетического наполнителя в структуре бумаги при одновременном улучшении равномерности распределения мелкодисперсных частиц синтетического наполнителя по сравнению с природным.

Из рис. 3 видно, что разрывная длина образцов бумаги зависит от расхода наполнителя, а также от степени удержания его в структуре бумаги. Однако равномерное распределение и

прочная фиксация мелкодисперсных частиц синтетического наполнителя на поверхности волокон способствует максимальному сохранению первоначальной прочности образцов бумаги, что с практической точки зрения позволяет увеличить расход наполнителя на 5–8%. Следствием этого является возможность замены дорогостоящего первичного волокнистого сырья (термомеханической массы) на адекватное количество синтетического наполнителя.

Сопоставительный анализ приведенных данных свидетельствует о том, что высокодисперсные синтетические наполнители положительно влияют на белизну и разрывную длину бумаги. Достигаемый эффект объясняется смещением процесса наполнения из традиционного режима гомоадагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции, а протекание процесса пенитрации повышает возможность экономии целлюлозы.

**Заключение.** Получение синтетического наполнителя (сульфата бария) основано на химическом взаимодействии хлорида бария и сульфата натрия; для образования в волокнистой суспензии высокодисперсного синтетического наполнителя необходимо вводить 10%ные растворы при температуре  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ , равномерное перемешивание дисперсной системы после введения в нее каждого компонента должно быть не менее 150 с. Образовавшиеся мелкодисперсные частицы синтетического наполнителя равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности волокон, что свидетельствует о протекании процесса наполнения в условиях гетероадагуляции, а повышенная степень удержания их в структуре бумаги объясняется дополнительным протеканием процесса пенитрации. Установлено, что белизна и разрывная длина образцов бумаги, содержащей синтетический наполнитель, повышаются на 2–3% и на 500–1000 м соответственно по сравнению с образцами бумаги, содержащими природный наполнитель.

## Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов (гл. ред.) [и др.]. – Санкт-Петербург: Политехника, 2002–2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / М. Остреров [и др.]. – 2006. – 499 с.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. для вузов / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

Поступила 05.03.2013

УДК 676.038; 676.273.3

**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);  
**Я. В. Касперович**, магистрант (БГТУ);  
**Ф. Н. Капуцкий**, доктор химических наук, академик (НИИ ФХП БГУ);  
**Д. И. Шиман**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (НИИ ФХП БГУ)

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА НА СВОЙСТВА БУМАГИ

Установлено влияние условий получения упрочняющих добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на изменение физико-механических свойств бумаги. Полученные продукты полностью растворимы в воде и имеют анионный характер. Большой анионный характер имеет частично омыленный образец. Результаты термогравиметрического анализа показали, что большей устойчивостью к термохимической деструкции обладает полностью омыленный образец. При этом энергия активации составляет 117,2 кДж/моль.

The influence of the conditions for obtaining reinforcing additive based on a copolymer of styrene and maleic anhydride is established to change the physical and mechanical properties of paper. The obtained products are completely soluble in water and have an anionic character. Greater anion character is partially saponified sample. The results of thermogravimetric analysis showed that the greater resistance to thermochemical degradation has a saponified sample. In this case, the activation energy is 117.2 kJ/mol.

**Введение.** Существующая тенденция роста использования вторичного волокна в композиции бумаги обуславливает необходимость разработки и применения новых высокоэффективных химических вспомогательных веществ в композиции бумажной массы для упрочнения широкого ассортимента выпускаемой продукции. Используемые в настоящее время вещества данного назначения, широко представленные на современном рынке, характеризуются различной эффективностью действия и в некоторых случаях достигаемое повышение и стабилизация физико-механических свойств остаются явно недостаточными.

Возможность применения новых веществ на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида в композиции бумаги обусловлена, с одной стороны, требованием высокой растворимости полученных продуктов в воде, с другой – эффективностью их упрочняющего действия в сочетании с другими процессными химикатами. Поэтому обоснованность их использования для упрочнения бумаги основывается на установлении влияния условий получения исследуемых веществ на эффективность их упрочняющего действия, что и являлось целью настоящей работы.

**Основная часть.** Получение новых вспомогательных химических веществ, представляющих собой сополимеры стирола и малеинового ангидрида, выполнено сотрудниками в лаборатории катализа полимеризационных процессов НИИ ФХП БГУ.

Одним из требований, обуславливающих возможность использования таких добавок в производстве бумаги, является их способность растворяться в воде. Повышение растворимости полученных продуктов возможно путем их омыления, например щелочью (NaOH). Учитывая эти аспекты, сотрудниками НИИ ФХП БГУ были синтезированы образцы добавок, отличающихся степенью омыления полученных сополимеров. Их характеристика представлена в таблице.

Условиями синтеза обусловлено получение добавок анионного характера, структурная формула которых представлена на рис. 1. Полученные продукты были полностью растворимы в воде, имели рН, равный 7,84 и 8,56 соответственно, и использовались в виде 1%-ных водных растворов, дозируемых в проклеенную бумажную массу. Следует отметить при этом, что большой анионный характер имеет частично омыленный образец.

**Характеристика исследуемых образцов сополимеров стирола и малеинового ангидрида**

Наименование образца	Модифицирующий агент	$n\text{NaOH}/n\text{ROH}$	Молекулярная масса ( $M_n$ ), у. е.	Отношение среднечисловой ( $M_n$ ) к средневесовой ( $M_w$ ) молекулярной массе, $M_n/M_w$	Содержание малеинового ангидрида, мол. %
Образец № 1	NaOH	1/3	5500	1,6	19
Образец № 2		1/1			



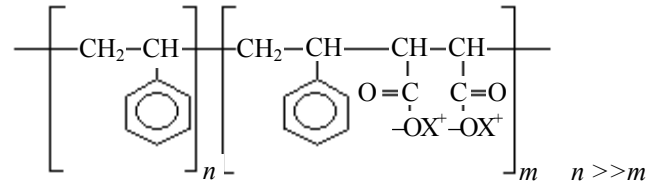


Рис. 1. Структурная формула исследуемых сополимеров стирола

Для оценки влияния условий омыления полученных продуктов на их свойства выполнен термогравиметрический анализ исследуемых образцов. Из полученных данных (рис. 2–3) видно, что термоокислительная деструкция исследуемых сополимеров происходит ступенчато по мере повышения температуры. Процесс протекает с по-

глощением тепла, т. е. является эндотермическим. Полученные результаты свидетельствуют о различном составе исследуемых добавок, отличающихся степенью омыления полученных продуктов.

Как видно из рис. 2 и 3, на кривой, характеризующей скорость потери массы, четко прослеживаются три пика.

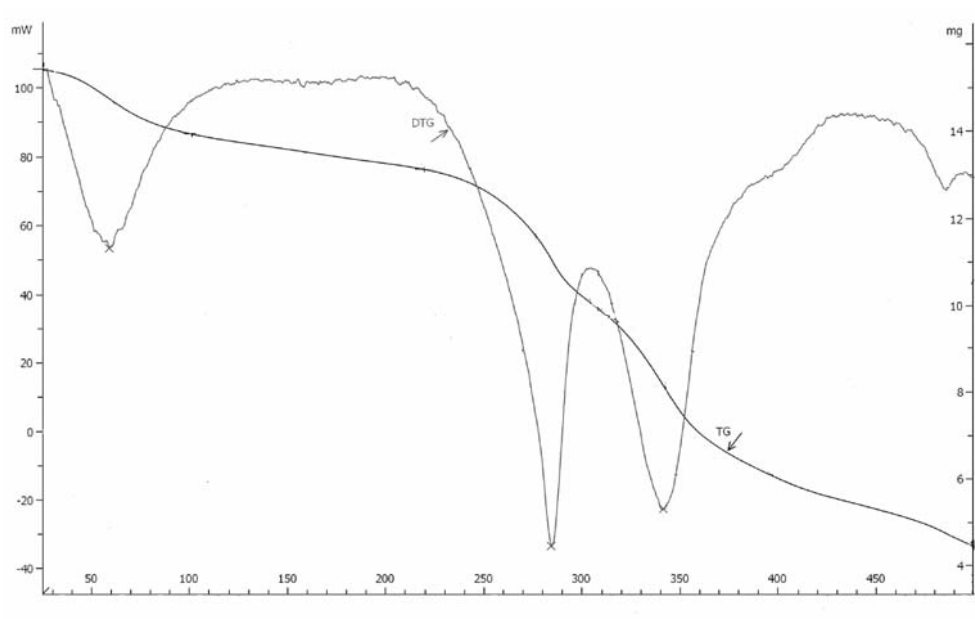


Рис. 2. Термограмма исследуемого образца добавки № 1

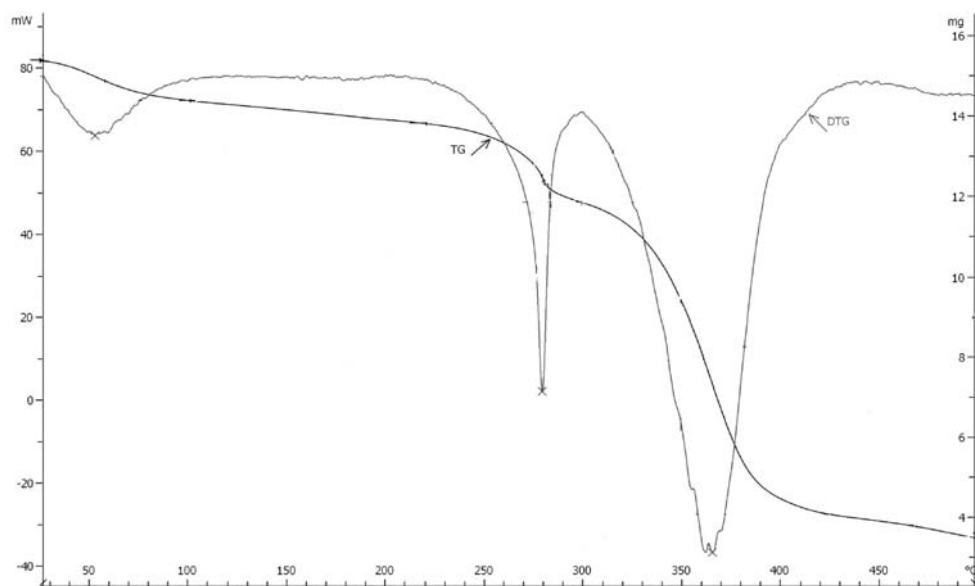


Рис. 3. Термограмма исследуемого образца добавки № 2

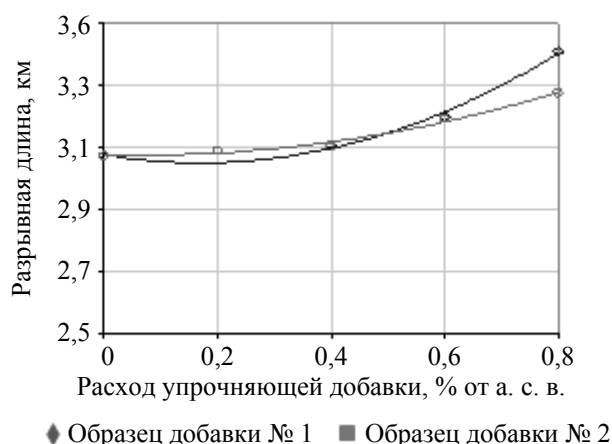


Рис. 4. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от вида упрочняющей добавки

Первый пик, довольно незначительный, обусловлен испарением остаточной влаги в образцах и деструкцией низкомолекулярных фракций сополимера. Область второго пика, вероятнее всего, связана с деструкцией стирольного участка полимерной цепи, в то время как третий пик характеризует деструкцию блоков стирол – малеиновый ангидрид. Причем температура разрушения стирольной цепи для частично омыленного образца незначительно сдвинута в область меньших значений температур ( $T = 289,89^{\circ}\text{C}$ ), а непосредственная деструкция блоков стирол – малеиновый ангидрид происходит при значениях температуры 345,69 и 368,30 $^{\circ}\text{C}$  для частично и полностью омыленного образцов добавок соответственно. Анализ полученных результатов термогравиметрического анализа (рис. 2 и 3) показал существенное различие в структуре получаемых продуктов.

Основным параметром термогравиметрического анализа является энергия активации термохимической деструкции ( $E_d$ ), которую определяли по методу Бройдо, модифицированному применительно к полимерам Н. Р. Прокопчук [1]. Так, энергия активации, необходимая для начала деструкции стирольной цепи исследуемых добавок, для частично и полностью омыленного образцов составляет 88,2 и 86,6 кДж/моль соответственно.

Для разрушения блоков стирол – малеиновый ангидрид необходима энергия 92,6 и 117,2 кДж/моль соответственно.

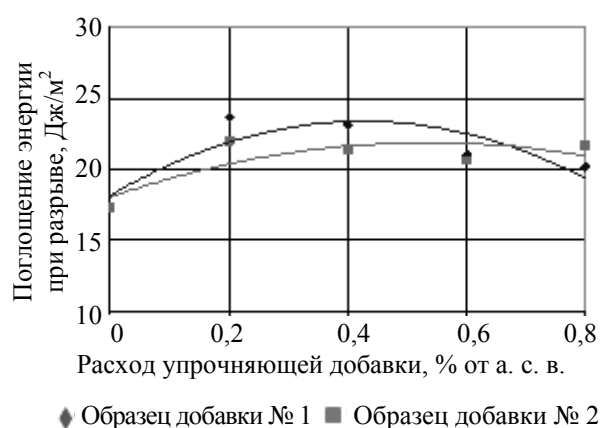


Рис. 5. Изменение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги в зависимости от вида упрочняющей добавки

Для оценки влияния полученных добавок на физико-механические свойства бумаги были изготовлены образцы бумаги из 100%-ной макулатуры (степень помола 40 $^{\circ}$ ШР). Бумажная масса содержала в композиции катионный крахмал в сочетании с проклеивающим веществом на основе АКД. Полученные результаты изменения разрывной длины и поглощения энергии при разрыве образцов бумаги представлены на рис. 4 и 5.

Как видно из представленных данных, характер изменения разрывной длины и поглощения энергии при разрыве для обоих исследуемых образцов добавок совпадает. Однако несколько больший эффект достигается при использовании в композиции бумажной массы частично омыленного образца, что, вероятно, связано с его более высоким электроотрицательным зарядом.

**Заключение.** Таким образом, установлено влияние условий получения упрочняющих добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на изменение физико-механических свойств бумаги. Кроме того, следует отметить, что степень омыления полученных сополимеров влияет на термическую устойчивость упрочняющих добавок.

### Литература

1. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.

Поступила 05.03.2013

УДК 547.914:676.2.05

**И. В. Николайчик**, аспирант (БГТУ);**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ)**ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СМОЛ В ПРОИЗВОДСТВЕ  
ТЕХНИЧЕСКИХ ВИДОВ БУМАГИ**

Статья посвящена изучению влияния азотсодержащих смол на свойства технических видов бумаги. Показано влияние условий получения смол на гидрофобные и физико-механические свойства образцов бумаги из целлюлозы и макулатуры. Установлено, что эффективность действия исследуемых смол существенно зависит от вида волокнистого полуфабриката, используемого в композиции бумаги. Показано повышение эффективности упрочняющего действия исследуемых азотсодержащих смол при уменьшении мольного соотношения карбамид : формальдегид до 1,0 : 5,9.

Article is devoted to studying of influence of nitrogen-containing pitches on properties of technical types of paper. Influence of conditions of receiving pitches on hydrophobic and physicomachanical properties of samples of paper from cellulose and waste paper is shown. It is established that efficiency of effect of studied pitches significantly depends on a look fibrous the semi-finished products, used in paper composition. Increase of efficiency of strengthening effect of studied nitrogen-containing pitches at reduction of a molar ratio karbamid : formaldegid to 1.0 : 5.9 is shown.

**Введение.** В настоящее время в Республике Беларусь целлюлозно-бумажная промышленность развивается стремительными темпами. Однако существует проблема повышения физико-механических свойств технических видов бумаги. Эффективным способом решения данной проблемы является применение в композиции бумажных масс вспомогательных химических добавок, способных к образованию дополнительных межволоконных контактов. Современный рынок представлен значительным ассортиментом веществ данного назначения (Melapret PAE/A, Maresin, Водамин-115, Luresin, Кумене и др.). Однако в связи с отсутствием недорогих и доступных добавок отечественного производства их использование в композиции технических видов бумаги ограничено. Вместе с тем использование импортных дорогостоящих веществ требует особых условий их приготовления и специальных подходов при дозировании применяемых химикатов в основной технической поток. Поэтому разработка технологии получения новых модифицированных азотсодержащих смол и их применения в композиции технических видов бумаги является актуальным направлением и представляет научный и практический интерес.

Целью настоящей работы являлось исследование и установление влияния новых азотсодержащих смол на изменение гидрофобных и физико-механических свойств бумаги, изготовленной из целлюлозы и макулатуры.

**Основная часть.** Сравнительной оценке подвергались карбамидоформальдегидные смолы, модифицированные  $\epsilon$ -капролактамом, отличающиеся мольным соотношением карбамида к формальдегиду (таблица).

**Условия получения исследуемых образцов азотсодержащих смол**

Номер исследуемого образца смолы	Мольное соотношение карбамид : формальдегид
Образец № 1	1,0 : 5,9
Образец № 2	1,0 : 6,3

Снижение доли формальдегида обеспечивает повышение эластичности смолы, что приводит к снижению хрупкости образцов бумаги и благоприятно влияет на физико-механические показатели качества образцов. Однако возможности синтеза с низким содержанием свободного формальдегида только за счет уменьшения вводимого в реакцию формальдегида весьма ограничены, так как низкое его содержание приводит к образованию продуктов, не обладающих адгезией к бумаге. Для достижения поставленной цели были изготовлены образцы бумаги массой 80 г/м<sup>2</sup>, состоящие из целлюлозы (40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой + 60% целлюлозы сульфатной лиственной беленой), макулатуры МС-1А (100%) и макулатуры МС-13В (100%). Во всех опытах образцы бумаги содержали в композиции катионный крахмал (ТУ 9187-002-51215392-2004) (0,8% от а. с. в.) и проклеивающее вещество на основе АКД («HYDRORES 225YP») (0,4% от а. с. в.). Степень помола бумажной массы составляла 35–40°ШР. Дозирование 1%-ного рабочего раствора исследуемой смолы осуществлялось после проклеивания бумажной массы. Изготовление образцов бумаги по стандартной методике осуществляли на листоотливном аппарате Rapid-Retten. Температура сушки образцов бумаги составляла (125 ± 2)°С.

Изготовленные образцы бумаги подвергали испытанию в соответствии со стандартными

методиками с целью определения изменения гидрофобных и физико-механических свойств бумаги в зависимости от содержания исследуемых смол в композиции проклеенной бумажной массы.

Полученные результаты представлены на рис. 1–6.

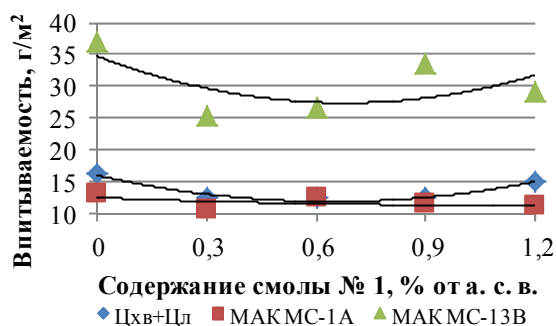


Рис. 1. Изменение впитываемости образцов бумаги в зависимости от содержания смолы № 1

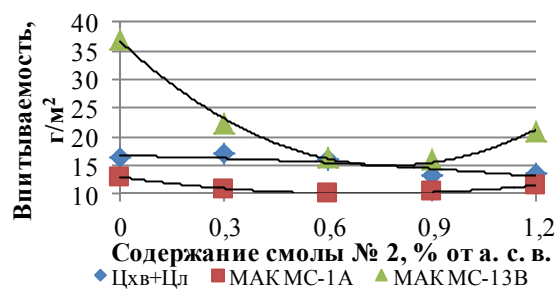


Рис. 2. Изменение впитываемости образцов бумаги в зависимости от содержания смолы № 2

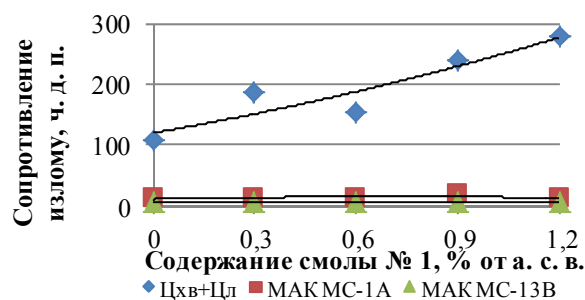


Рис. 3. Изменение сопротивления излому образцов бумаги в зависимости от содержания смолы № 1

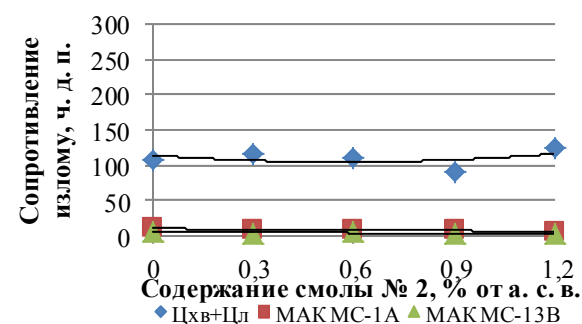


Рис. 4. Изменение сопротивления излому образцов бумаги в зависимости от содержания смолы № 2

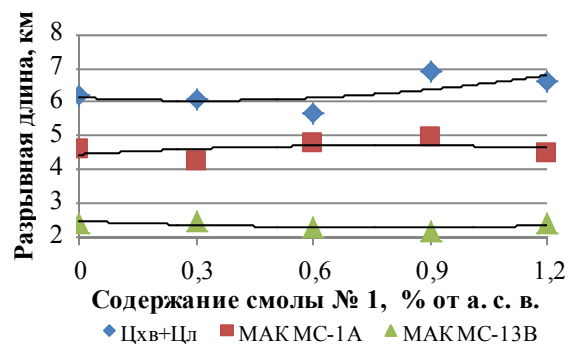


Рис. 5. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от содержания смолы № 1

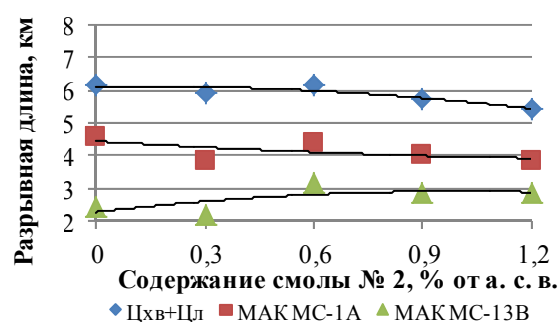


Рис. 6. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от содержания смолы № 2

Как видно из рис. 1–2, показатель впитываемости при одностороннем смачивании уменьшается при увеличении содержания в композиции бумаги обеих смол. При этом более значительное снижение впитываемости образцов бумаги из макулатуры МС-13В вызывает смола № 2, при содержании которой 0,6–0,9% наблюдается уменьшение впитываемости от 37 до 16 г/м<sup>2</sup>.

Интерес представляет изменение сопротивления излому образцов бумаги, изготовленных из целлюлозы с применением смолы № 1 (рис. 3). Наблюдается значительный прирост данного показателя (от 110 до 280 двойных перегибов) при увеличении содержания смолы № 1 в диапазоне от 0 до 1,2% от а. с. в. Однако как видно из представленных зависимостей (рис. 3–4), более существенное влияние на изменение данного показателя оказывает вид используемого волокнистого сырья.

Влияние исследуемых образцов смол на изменение разрывной длины (рис. 5–6) существенно зависит как от условий получения смол, так и от вида используемого волокнистого сырья. При этом наибольшие значения данного показателя характерны при использовании в качестве сырья первичного волокна, т. е. целлюлозы.

Соотношение карбамида к формальдегиду в исследуемых образцах смол оказывает неоднозначное влияние и на другие физико-механические свойства образцов бумаги. Так, например,

для образцов, изготовленных из целлюлозы, поглощение энергии при разрыве имеет экстремальную зависимость (рис. 7). Из представленных данных видно, что в присутствии смолы № 1 максимум показателя достигается в диапазоне расходов 0,6–0,9%, в присутствии смолы № 2 – 0,3–0,6%.

В то же время для образцов, изготовленных из макулатуры марки МС-1А (рис. 8), при увеличении содержания смолы № 1 этот показатель возрастает, а при использовании смолы № 2 убывает во всем исследуемом диапазоне расходов.

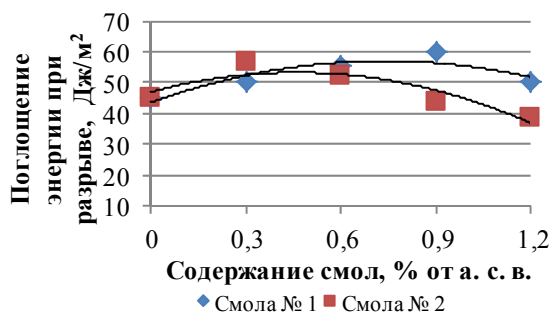


Рис. 7. Изменение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги, изготовленных из целлюлозы, в зависимости от содержания исследуемых смол

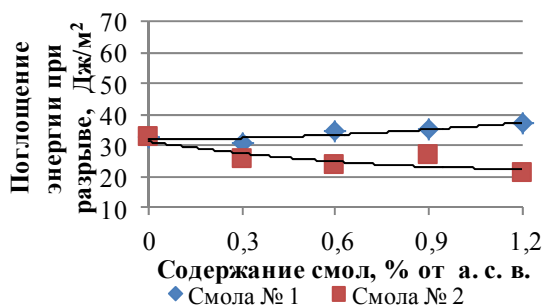


Рис. 8. Изменение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги, изготовленных из макулатуры в зависимости от содержания исследуемых смол

Изменение жесткости при разрыве образцов бумаги из целлюлозы и макулатуры свидетельствует о возможности увеличения межволоконных контактов в присутствии исследуемых смол. Так, при использовании их в композиции бумаги из макулатуры наблюдается возрастание жесткости при разрыве (рис. 9–10), что, вероятно, связано с повышением степени удержания волокна в присутствии исследуемых смол и возможностью образования дополнительных межволоконных контактов.

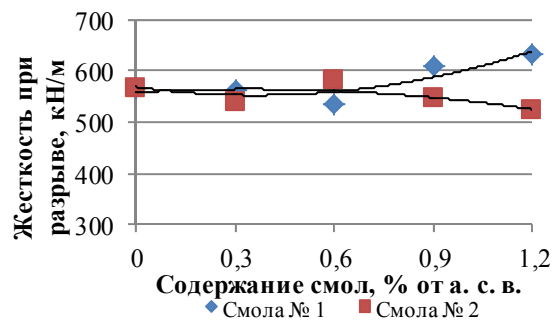


Рис. 9. Изменение жесткости при разрыве образцов бумаги в зависимости от содержания исследуемых смол

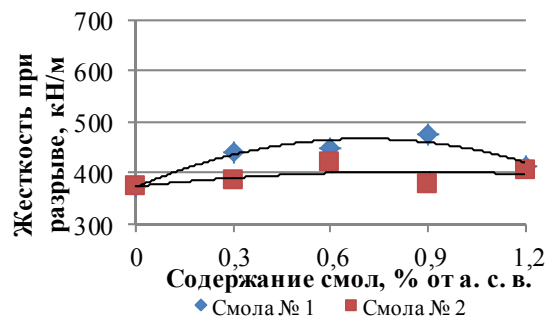


Рис. 10. Изменение жесткости при разрыве образцов бумаги в зависимости от содержания исследуемых смол

**Заключение.** Таким образом, установлено влияние условий получения смол на изменение физико-механических и гидрофобных свойств бумаги. Отмечено существенное улучшение гидрофобных свойств в диапазоне расходов смол 0,6–0,9% для образцов бумаги, изготовленных из макулатуры МС-13В. Показано, что исследуемая смола № 1, отличающаяся большим содержанием карбамида в композиции, оказывает более значительный упрочняющий эффект по сравнению со смолой № 2 при изготовлении бумаги из целлюлозы и макулатуры марки МС-1А в диапазоне расходов 0,6–0,9% от а. с. в.

## Литература

1. Остапенко, А. А. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 187–190.

Поступила 05.03.2013

УДК 674.815

**Н. А. Сычева**, аспирант, младший научный сотрудник (БГТУ);  
**И. А. Хмызов**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Т. В. Соловьева**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

### ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА ТОПЛИВНЫХ ПЕЛЛЕТ НА ИХ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА

Настоящие исследования направлены на изучение влияния композиционного состава топливных пеллет на их показатели качества. Для получения экспериментальных образцов пеллет нами были использованы основные лесобразующие породы древесины – сосна, ольха и береза. Установлено, что пеллеты, полученные из древесины лиственных пород, уступают в механической прочности пеллетам, полученным из сосны. Технологическим решением данной проблемы явилось установление оптимального композиционного состава топливных пеллет и химическое активирование древесины лиственных пород. Наиболее высокие значения прочности топливных пеллет достигаются с применением крахмала. Результаты лабораторных исследований апробированы в промышленных условиях путем выпуска опытной партии топливных пеллет.

The present researches are aimed at studying the influence of composite pellets on their quality measures. To obtain experimental samples of pellets, we used the main tree species of wood – pine, alder and birch. Found that the pellets produced from hardwood inferior in mechanical strength of the pellets obtained from pine. Technological solution to this problem was to establish the optimal composition of the fuel pellets and chemical activation of hardwoods. The highest strength pellets are achieved with the use of starch. The laboratory results were tested in industrial applications through the issuance of an experimental batch of fuel pellets.

**Введение.** Человечество с древних времен использовало древесину для получения тепла и энергии. Однако доступность других природных видов топлива, непосредственно добываемых из недр земли (нефть, природный газ), их относительная дешевизна отодвинули на второй план использование древесного сырья как источника энергии. Чрезмерное расходование природных богатств по традиционным технологиям в XX столетии привело к их истощению, а также к загрязнению окружающей среды. Возможная угроза антропогенного изменения климата, негативное воздействие производства и использования энергии на среду обитания и здоровье людей делают необходимым поиск экологически чистых и возобновляемых источников энергии [1]. Выход из возможного энергетического и экономического кризиса развитые страны видят в использовании возобновляемых источников энергии, которые являются практически неистощимыми. Структура топливо-энергетического баланса (ТЭБ) Республики Беларусь представлена в табл. 1 [2].

Как видно из табл. 1, в структуре ТЭБ страны 59% приходится на природный газ. Поэтому перспективным представляется снижение удельного веса природного газа и увеличение доли различных видов биотоплива.

В настоящее время все больше уделяется внимание древесному биотопливу. Это связано с быстрым развитием рынков побочных продуктов деревообрабатывающей промышленности, что стимулирует развитие еще одной отрасли промышленности – переработки древесины в топливные пеллеты. Известно, что производство топливных пеллет из отходов древесины является одним из перспективных направлений в биоэнергетике. Следует отметить, что это обусловлено достаточно низкой себестоимостью топливных пеллет по сравнению с другими современными видами биотоплива и простотой технологии их производства [3].

Целью исследований является изучение влияния композиционного состава топливных пеллет на их физико-механические свойства и теплотворную способность.

**Основная часть.** Для получения топливных пеллет нами были использованы древесные породы – сосна [*Pinus silvestris* L.], ольха [*Aihus glutinosa* (L) Gaertn] и береза [*Betula verrucosa* Ehrh], которые широко районированы на территории Республики Беларусь. Следует отметить, что в современных условиях при дефиците сырьевых и энергетических ресурсов использование древесины лиственных пород для производства топлива приобретает особую значимость. Сравнительный анализ топливных

Таблица 1

#### Структура топливо-энергетического баланса Республики Беларусь

Вид энергетического ресурса	Доля, %
Природный газ	59
Светлые нефтепродукты	11,7
Топливо-сырье	10,8
Переток электроэнергии	3,8
Местные виды топлива	12,4
Мазут	2,1

пеллет по основным показателям качества согласно СТБ 2027 [4], полученных из традиционно используемой древесины сосны и исследуемых лиственных пород древесины, представлен в табл. 2.

Таблица 2  
Сравнительный анализ показателей качества топливных пеллет

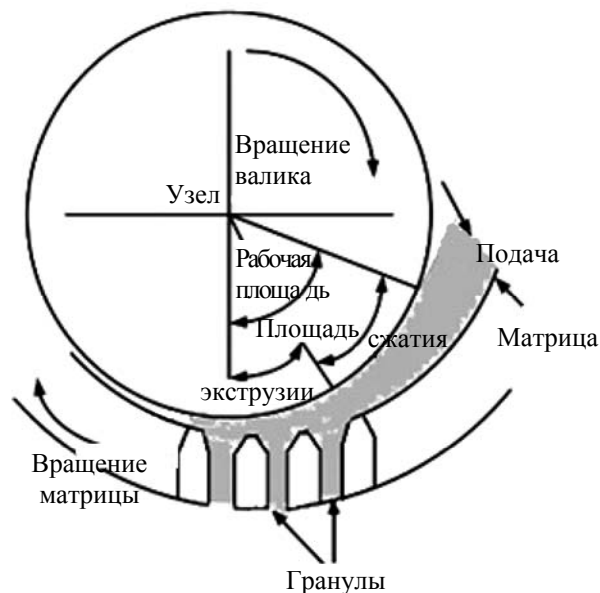
Наименование показателя	Порода древесины		
	Сосна	Ольха	Береза
Влажность, %	8	9	10
Зольность, %	0,27	0,36	0,44
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1160	1200	1155
Выделение древесной пыли при истирании пеллет (механическая прочность), %, не более	1,6	0,9	0,8
Предел прочности при сжатии, МПа	4,7	3,18	2,12
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	17 540	17 490	17 630

Предварительно проведенные исследования показали (табл. 2), что пеллеты из древесины лиственных пород (ольхи и березы) обладают несколько пониженной механической прочностью по сравнению с достигаемой при использовании древесины сосны. Технологическим решением данной проблемы явилось установление оптимального композиционного состава топливных пеллет и химическое активирование древесины лиственных пород.

С научной точки зрения образование топливных пеллет происходит за счет интенсивного сжатия при повышенной температуре древесной массы, однородной по влажности и размерам древесных частиц. Принцип образования пеллет представлен на рисунке. Благодаря трению сформированные гранулы имеют высокую температуру. После пропускания через цилиндры теплый материал разделяется на отрезки заданной длины (обычно 10–30 мм), т. е. гранулы требуемой формы. Сразу же после этапа прессования гранулы охлаждаются и приобретают необходимую прочность, что делает их пригодными для хранения и транспортировки.

Древесное сырье является сложной реологической системой, содержащей целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы и смолистые вещества [5]. Установлено, что при нагреве происходит деструкция этих компонентов с образованием жидкой пластифицированной фазы, которая растекается по поверхности древесных волокон и обеспечивает их адгезионное взаимодействие, в результате чего древесная масса приобретает требуемую форму. Химическое активирование

древесины лиственных пород проводилось с целью повышения реакционной способности компонентов лигноуглеводной матрицы, которые в результате воздействия температуры и давления пластифицируются и приобретают свойства связующего, обеспечивающего высокое адгезионное взаимодействие древесных частиц друг к другу.



Принцип образования топливных пеллет

В лабораторных условиях кафедры ХПД проведены исследования по использованию в качестве нетоксичных органических добавок альбумина, казеина и крахмала, которые выступают в роли связующего, не только влияющего на реологические параметры композита при прессовании на матрицах, но и повышающего физико-механические параметры топливных пеллет.

Наши исследования показали, что связующие природного происхождения позволяют изменять реологические свойства перерабатываемых древесных частиц — сделать их более пластичными и при этом снизить энергозатраты процесса гранулирования в целом. Результаты по улучшению механической прочности топливных пеллет, полученных из древесины лиственных пород, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, наиболее высокие значения предела прочности при сжатии пеллет достигаются с применением крахмала. Однако их прочность по-прежнему несколько уступает механической прочности топливных пеллет из древесины сосны. Поэтому дальнейшие исследования технологии топливных пеллет были продолжены в направлении установления влияния расходных (содержание активированной лиственной древесины березы и ольхи, расход крахмала) и режимных параметров

(температуры прессования), которые будут обеспечивать стабильно высокое качество топливных пеллет.

Таблица 3  
**Физико-механические показатели качества топливных пеллет в зависимости от вида органической добавки**

Порода древесины	Вид органической добавки	Расход, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Зольность, %
Сосна	–	–	4,7	0,32
Ольха	Альбумин	0,1	3,22	0,41
		0,5	3,31	0,45
Береза	Альбумин	0,1	2,92	0,42
		0,5	3,17	0,48
Ольха	Казеин	0,1	3,19	0,37
		0,5	3,26	0,39
Береза	Казеин	0,1	2,91	0,34
		0,5	3,08	0,37
Ольха	Крахмал	0,1	4,37	0,21
		0,5	4,59	0,25
Береза	Крахмал	0,1	4,31	0,23
		0,5	4,55	0,26

Для определения оптимальных параметров процесса получения топливных пеллет использовали математическое планирование эксперимента с реализацией плана Коно [6]. В качестве независимых управляемых переменных были выбраны активные факторы, которые варьировали в диапазоне значений: содержание активированной лиственной древесины березы и ольхи – 20, 30, 40%; расход крахмала – 0,1, 0,3, 0,5%; температура прессования – 100, 110, 120°C. Для полученных образцов топливных пеллет определяли показатели предела прочности при сжатии и теплопроводную способность.

Оптимальные расходные и режимные параметры, а также соответствующие этим параметрам показатели качества топливных пеллет были найдены расчетом обобщенного критерия оптимизации –  $W = 0,88$ . Установили, что оптимальными параметрами процесса получения топливных пеллет являются: температура прессования – 111°C; расход крахмала – 0,47%; доля лиственной древесины – 30%. При данных параметрах достигаются следующие значения показателей качества топливных пеллет: предел прочности при сжатии – 4,6 МПа; теплопроводная способность – 17 958 кДж/кг.

Результаты проведенных исследований позволили высказать мнение о целесообразности продолжения исследований в промышленных условиях. Таким образом, на производственной линии филиала ГП «Беларусьторг» были проведены испытания технологии получения топливных пеллет из активированной крахмалом древесины лиственных пород (в соотношении 30% лиственных и 70% хвойных пород) путем выпуска опытной партии.

**Заключение.** Исследовано влияние композиционного состава топливных пеллет на их основные показатели качества. С помощью математического планирования эксперимента и решения компромиссной задачи оптимизации установлены оптимальные параметры процесса получения топливных пеллет. Результаты лабораторных исследований апробированы в промышленных условиях путем выпуска опытной партии топливных пеллет.

### Литература

1. Крук, Н. К. Динамика лесных ресурсов Республики Беларусь / Н. К. Крук // Рациональное использование и воспроизводство лесных ресурсов в системе устойчивого развития: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Гомель, 5–7 сент. 2007 г. / Институт леса НАН Беларуси. – Гомель, 2007. – С. 7–13.
2. Биотопливо из древесного сырья / А. С. Федоренчик [и др.]. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2010. – 384 с.
3. Шафранович, О. Востребованные пеллеты / О. Шафранович // Лесное и охотничье хозяйство. – 2009. – № 9. – С. 11–12.
4. Гранулы древесные топливные: СТБ 2027–2010. – Введ. 01.07.10. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь; БелГИСС, 2010. – 20 с.
5. Булатов, И. А. Исследование реологических характеристик древесных опилок при производстве топливных гранул методом прокатки через фильеру / И. А. Булатов, В. И. Назаров // Труды IX Междунар. симп. молодых ученых, аспирантов и студентов «Инженерные и технологические исследования для устойчивого развития» / под ред. Д. А. Баранова [и др.]. – М.: МГУИЭ, 2009. – С. 19–23.
6. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Красноярский гос. ун-т, 1982. – 192 с.

Поступила 05.03.2013



УДК 662.641.033:662.638

**А. Н. Александрова**, магистрант (БГТУ); **Н. И. Тимошик**, студент (БГТУ);  
**И. А. Хмызов**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Т. В. Соловьева**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

### ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ТОРФОБРИКЕТОВ

Статья рассматривает исследования по установлению влияния композиционного состава торфобрикетов, содержащих древесину лиственных пород (ольхи и березы), на их зольность, плотность и прочность. По полученным экспериментальным данным построены диаграммы Шеффе, наглядно иллюстрирующие влияние композиционного состава на каждый из показателей качества торфобрикетов. Решена компромиссная задача по поиску оптимального соотношения компонентов (торфа, ольхи и березы 64/26/10% соответственно) в составе торфобрикетов.

The paper dwells upon investigations of establishing the influence of peat briquette composition containing deciduous tree (alder and birch) wood on its ash content, density and strength. The obtained experimental data allowed to construct the Scheffe diagram, graphically illustrating the effect of the composition on each parameter of peat briquette quality. The compromise task of establishing an optimal ratio of components (peat, alder and birch 64/26/10% respectively) in peat briquettes was solved.

**Введение.** Современный период развития цивилизации характеризуется явным истощением невозобновляемых ресурсов энергии и нанесением ущерба окружающей среде при их переработке. В связи с этим особую актуальность приобретает использование биотоплива, способного заменить традиционные топливные источники. Большую роль играет и экологическая чистота новых энергетических теплоносителей. Торф – реальный ресурс для производства высококалорийного и экологически чистого топлива. Торфобрикеты составляют достойную альтернативу традиционным видам топлива, таким как мазут и уголь. Торфяной брикет имеет достаточно устойчивый органический состав и содержание вредных примесей в нем минимально. Дымовые газы при сгорании брикетов практически не содержат экологически вредных веществ, а торфяная зола аналогична древесной, что позволяет использовать ее как эффективное калийное удобрение. Торфобрикеты используются для сжигания в городских ко-

тельных, водонагревательных котлах, а также для разного рода бытового назначения [1].

В связи с истощением торфяных запасов технологии получения энергии из торфа в последние годы развиваются и совершенствуются. Особый интерес в технологии торфобрикетов вызывает вовлечение в их композицию древесины, что позволяет заменить часть торфа менее ликвидной древесной биомассой. Известно, что топливные материалы, полученные из и с добавлением древесины хвойных пород, обладают довольно высокой транспортной прочностью и теплотворной способностью вследствие наличия в ней смолистых веществ. Древесина же лиственных пород не находит широкого применения в качестве компонента топливных пеллет и брикетов.

Процесс получения торфобрикетов традиционно состоит из следующих основных стадий: измельчение, сортировка, сушка торфа, прессование сушенки, охлаждение брикетов. Технологическая линия представлена на рис. 1.

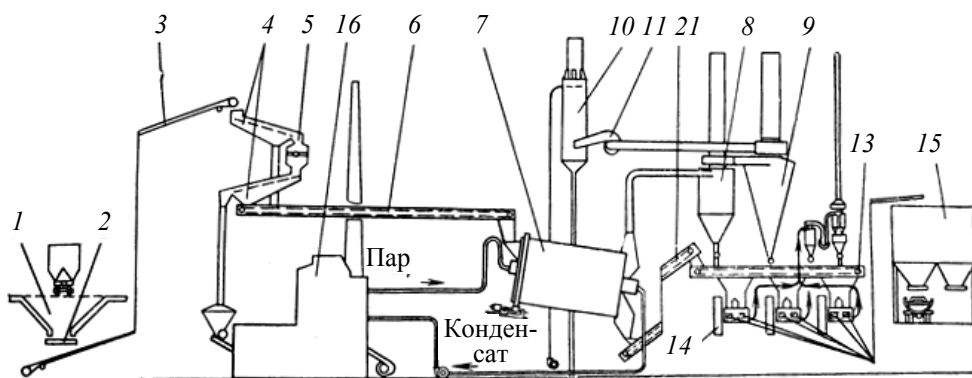


Рис. 1. Технологическая схема производства торфобрикетов:

1 – приемный бункер; 2 – питатель; 3, 6, 12, 13 – конвейеры; 4 – грохоты; 5 – дробилка; 7 – сушилка; 8, 9 – циклоны; 10 – скруббер; 11 – вентилятор; 14 – пресс; 15 – склад готовой продукции; 16 – котельная

Производство топливных брикетов из торфа и древесных частиц (опилок) включает аналогичные стадии (от приемного бункера до бункера готовой продукции), проходя которые, торф и опилки тщательно перемешиваются, что способствует получению изотропной продукции, которая характеризуется равномерным распределением древесных частиц в объеме торфобрикета. Тщательному перемешиванию торфа и опилок также способствует установленный в приемном бункере усреднитель, представляющий собой вал с лопастями, который, вращаясь, тщательно перемешивает исходное сырье. Такой вариант применим в случае, если торф и древесина имеют приблизительно одинаковые влажность и фракционный состав. Другим вариантом технологической схемы производства торфяных брикетов, содержащих древесину, может являться прохождение компонентами двух отдельных линий подготовки сырья, а затем их смешение непосредственно перед прессованием.

Как показал проведенный анализ патентной и научной литературы, известны способы получения торфобрикетов, содержащих в своей композиции различные добавки: уголь, горючие сланцы, лигнин, древесные опилки, мазут и иные продукты нефтепереработки, талловый пек, сапрпель, отходы сельскохозяйственного производства и однолетние растения (костра льна, солома, трава, опавшие листья, навоз), органические отходы кожевенного производства, осадок от очистки сточных вод [2]. В любом случае исходное сырье для производства брикетов проходит те же стадии, что и торф. Согласно требованиям СТБ 1919–2008 «Брикеты топливные на основе торфа. Технические условия» доля древесины в композиции торфобрикетов не должна превышать 30%, а доля сельскохозяйственных отходов – 10%, так как с превышением этих дозировок будет снижаться прочность и теплотворная способность торфобрикетов из-за низкой плотности древесины.

Исходя из выше сказанного, целью исследования явилось определение оптимального соотношения торфа и древесины в композиции, а также проверка возможности увеличения содержания древесины в композиции торфобрикетов более 30% с сохранением стабильно высоких значений показателей качества.

**Основная часть.** В работе представлены результаты проведения исследования по получению торфобрикетов, содержащих в своей композиции древесные отходы лиственных пород (ольхи черной (лат. *Álnus glutinósa*) и березы повислой (лат. *Bétula péndula*)) в виде опилок. Данные породы древесины выбраны

как наименее ликвидные, недорогостоящие и широко районированные в Республике Беларусь. При этом, как известно, древесина березы обладает высокой теплотворной способностью, а древесина ольхи характеризуется высокими прочностными свойствами, что предопределило их включение в композицию торфобрикетов. Настоящие исследования направлены на увеличение доли таких добавок с получением высококалорийной продукции. При этом решается проблема комплексной переработки растительной биомассы, что является целесообразным для энергетической базы Республики Беларусь. Древесной составляющей могут послужить отходы обрезки аллей, санитарной обрезки садов, отходы от стрижки кустовых насаждений, ветви и сучья от профилактического ухода за лесом и от просеки лесных дорог, а также отходы фанерного (шпонрванина, карандаши) и иных деревообрабатывающих производств.

Для установления содержания торфа и древесины в исходной композиции варьировали их соотношения в соответствии с симплекс-решетчатым планом (планом Шеффе), который дает возможность получить удобные для анализа диаграммы «состав – свойство» и соответствующие уравнения регрессии. Массовую долю торфа в композиции брикетов обозначили за  $x_1$ , ольхи –  $x_2$ , березы –  $x_3$ . Расположение экспериментальных точек в факторном пространстве представлено на рис. 2.

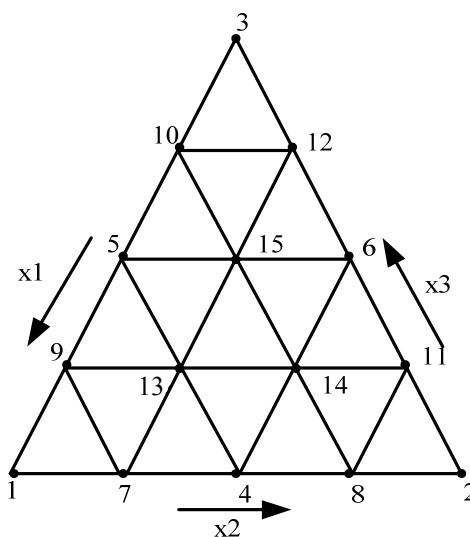


Рис. 2. Расположение экспериментальных точек в факторном пространстве плана четвертого порядка

Реализация выбранного плана эксперимента проводилась в соответствии с координатами экспериментальных точек, представленными в табл. 1.

Таблица 1  
Матрица эксперимента

Номер опыта	x1	x2	x3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,75	0,25	0
8	0,25	0,75	0
9	0,75	0	0,25
10	0,25	0	0,75
11	0	0,75	0,25
12	0	0,25	0,75
13	0,5	0,25	0,25
14	0,25	0,5	0,25
15	0,25	0,25	0,5

Полученные образцы брикетов исследовали на основные показатели качества – зольность, плотность и прочность, характеризующие их физико-механические свойства. Зольность, %, обозначили за  $y_1$ , плотность,  $\text{г/см}^3$ , –  $y_2$ , предел прочности при изгибе, МПа, –  $y_3$ . Результаты испытаний лабораторных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Показатели качества лабораторных образцов в зависимости от их композиционного состава

Номер опыта	$y_1$	$y_2$	$y_3$
1	3,09	1,6875	3,03
2	0,76	1,3906	9,18
3	0,21	1,5417	4,12
4	1,36	1,5000	14,36
5	1,14	1,5347	7,58
6	0,36	1,3720	3,40
7	2,2	1,8154	11,74
8	2,2	1,3478	9,14
9	2,84	1,8198	5,72
10	2,01	1,8241	6,05
11	0,09	1,3852	11,91
12	0,8	1,3788	4,90
13	2,28	1,1468	1,35
14	2,33	1,1855	3,01
15	2,16	1,1756	1,56

На основании результатов эксперимента с применением пакета STATISTICA получены аналитические зависимости исследуемых показателей качества торфобрикетов от соотношения компонентов в исходной композиции.

Расчетное значение каждого показателя качества проводили по аппроксимирующему полиному для уравнения четвертого порядка, который имеет вид [4]:

$$y = \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^3 c_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j}^3 h_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + b_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + b_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + b_{1233} x_1 x_2 x_3^2. \quad (1)$$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии ( $b_i$ ,  $c_{ij}$ ,  $h_{ij}$ ) выполняли с помощью электронных таблиц MS Excel. Для установления оптимальных значений показателей качества торфобрикетов получены соответствующие уравнения регрессии, с использованием которых построены поверхности отклика влияния композиционного состава на зольность, плотность, прочность, представленные на рис. 3–5 соответственно. Для каждого показателя качества была решена задача оптимизации по определению оптимального соотношения компонентов в составе торфобрикета.

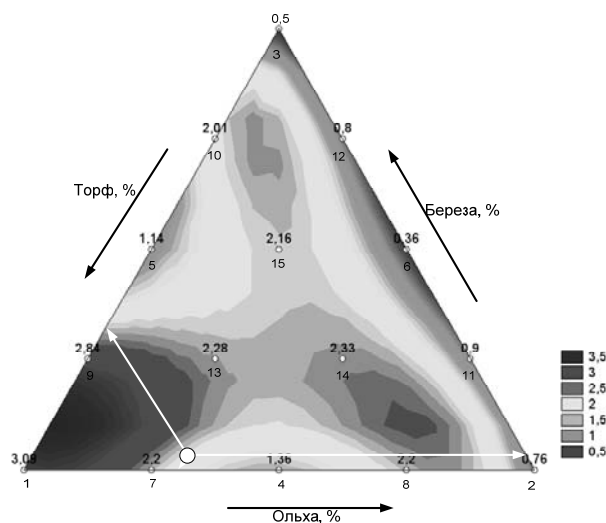


Рис. 3. Зависимость зольности от композиционного состава брикетов

Из решения задачи оптимизации наилучшим значением зольности торфобрикетов является 1,94% при соотношении торфа, ольхи и березы 60/35/5% соответственно. Добавление древесины в композицию торфобрикета в количестве до 40% снижает зольность готовой продукции примерно на 10%.

Оптимальная плотность торфобрикетов должна составлять  $(1350 \pm 50) \text{ кг/м}^3$ , так как увеличение плотности приведет к перерасходу исходного сырья и утяжелению готовой продукции, а уменьшение плотности не будет способствовать увеличению прочности. Из решения задачи оптимизации наилучшим соотношением торфа, ольхи и березы является 65/14/21% соответственно, что способствует получению

готовых торфобрикетов с оптимальной плотностью. Данное соотношение не строгое, и доля каждого компонента может варьироваться в пределах  $\pm 5\%$ .

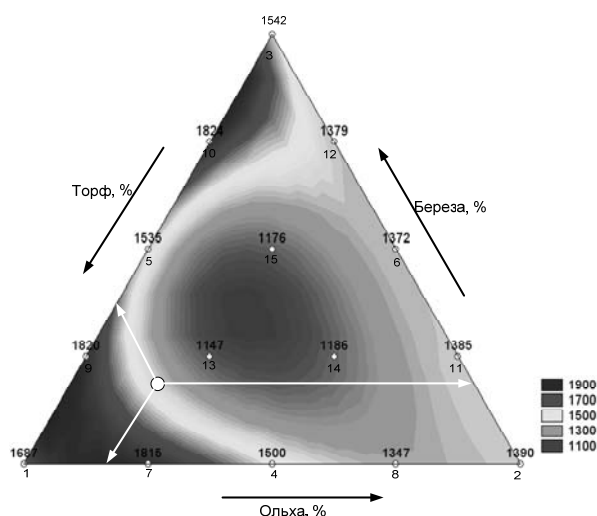


Рис. 4. Зависимость плотности от композиционного состава брикетов

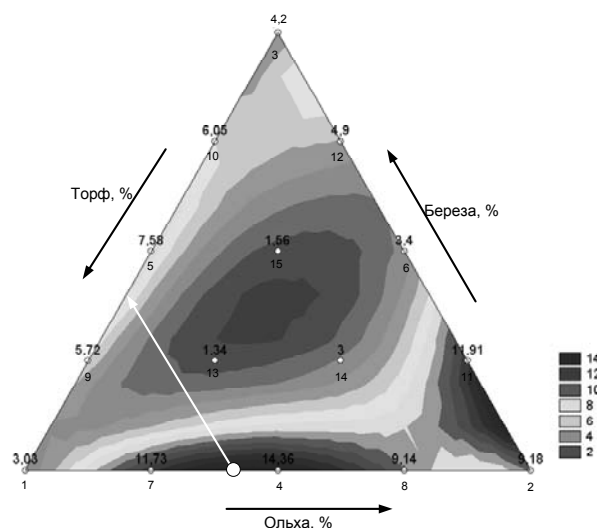


Рис. 5. Зависимость прочности от композиционного состава брикетов

Наилучшим достигнутым значением прочности является величина около 14 МПа. Из решения задачи оптимизации для обеспечения

такой прочности оптимальным соотношением торфа, ольхи и березы является 65/30/5% соответственно.

Из решения компромиссной задачи оптимизации наилучшими показателями качества: зольность – 2%, плотность – 1350 кг/м<sup>3</sup>, прочность – 14 МПа) – обладают торфобрикеты, содержащие в своей композиции 64% торфа, 26% ольхи и 10% березы. Наличие лиственной древесины в составе торфобрикета в количестве до 36% положительно влияет на значения показателя зольности, и при этом прочностные характеристики брикета находятся в пределах требований СТБ 1919–2008 [3].

**Заключение.** Исходя из анализа патентной и научной литературы, было выбрано направление исследования производства торфобрикетов, содержащих в своей композиции древесину лиственных пород (ольхи и березы). Полученные данные решения компромиссной задачи оптимизации для определения наилучшего компонентного состава показывают, что содержание древесины лиственных пород в композиции торфобрикетов может быть увеличено до 36%. При этом наблюдается снижение зольности торфобрикетов на 10%, а прочность и плотность имеют высокие значения, которые соответствуют требованиям СТБ 1919–2008 [3].

### Литература

1. Справочник по торфу / под ред. канд. техн. наук А. В. Лазарева и д-ра техн. наук С. С. Корчунова. – М.: Недра, 1982. – 760 с.
2. Томсон, А. Э. Торф и продукты его переработки / А. Э. Томсон, Г. В. Наумова; Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т природопользования. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 328 с.
3. Брикеты топливные на основе торфа. Технические условия: СТБ 1919–2008. – Введ. 01.07.09. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь. – 12 с.
4. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Красноярский гос. ун-т, 1982. – 192 с.

Поступила 05.03.2013

# БИОТЕХНОЛОГИЯ

---

УДК 630\*232.322.4:634.739.1

**Д. В. Гордей**, аспирант (БГТУ);

**О. В. Морозов**, доктор биологических наук, доцент, декан (БГТУ);

**Н. В. Терешкина**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник (БГТУ);

**О. В. Гудинская**, младший научный сотрудник (БГТУ)

## СОДЕРЖАНИЕ НИТРАТОВ В ПЛОДАХ ГОЛУБИКИ УЗКОЛИСТНОЙ (*VACCINIUM ANGUSTIFOLIUM* AIT.) УРОЖАЯ ВТОРОГО ГОДА ПРОМЫШЛЕННОГО ПЛОДОНОШЕНИЯ

На второй год промышленного плодоношения содержание нитратов в ягодах голубики узколистной составило 13,5 мг/кг. По сравнению с 2011 г. (первый промышленный урожай) их количество уменьшилось в 4,3 раза. При условии одинакового количества вносимого минерального удобрения различное содержание ксенобиотика в ягодах урожая двух лет наблюдений может быть обусловлено изменением регламента проведения подкормки, проявлением эффекта «разбавления» нитратов в активно формирующейся с возрастом биомассе культивируемых растений и особенностями погодных условий. В вегетационном сезоне 2012 г. содержание нитратов не зависело от времени сбора, средней массы ягоды и генотипа растений. Хранение ягод урожая 2011 г. в течение 12 месяцев в морозильной камере при температуре минус  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$  привело к уменьшению концентрации нитратов в 2,8 раза от их исходного количества.

In the second year of commercial fruiting the nitrate content in berries of low bush blueberry was 13.5 mg/kg. As compared to 2011 (the first commercial harvest) it number decreased in 4.3 times. On condition the same amount of applied mineral fertilizers different content of nitrate in berries of two harvest years can be explain by change in regulations of feeding, manifestation of effect of "dilution" of nitrates in biomass of cultivated plants actively being formed with age and features of weather conditions. In 2012 crop year, the content of nitrate did not depend on the time of harvest, the average weight of fruit and plant genotypes. Storage of berries of a crop of 2011 within 12 months in a freezer at a temperature of minus  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$  resulted in a decrease in nitrate concentrations in 2.8 times of their initial quantity.

**Введение.** Результаты интродукции нового для Беларуси ягодного кустарника – голубики узколистной (*Vaccinium angustifolium* Ait.) – свидетельствуют о перспективности его промышленного культивирования на выработанных верховых торфяных месторождениях севера Беларуси [1]. В связи с тем что неперемным условием эффективного возделывания вида является применение комплексного минерального удобрения [2], весьма актуальное значение приобретает контроль содержания нитратов в получаемой ягодной продукции.

Исследования, проведенные в 2011 г. (первый промышленный урожай, зафиксированный в трехлетнем культурценозе), показали, что содержание нитратов в ягодах при выращивании растений в условиях ежегодного внесения азотсодержащего минерального удобрения составляет 58,2 мг/кг [3]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) нитратов, установленная для ягод в количестве 60 мг/кг [4], превышена не была, однако их количество находилось весьма близко к границе ПДК.

Целью исследований в вегетационном сезоне 2012 г. являлось установление зависимости

накопления нитратов в плодах голубики узколистной от условий агрофона, в которых произрастают растения, их наследственности, времени заготовки и средней массы ягод. Также определялся уровень содержания ксенобиотика в хранившейся в течение года ягодной продукции урожая 2011 г.

**Объект и методика исследования.** Объект исследования – растения четырех форм голубики узколистной под условными обозначениями 13, 16, 23, 24, возделываемые на плантации, расположенной на выработанном верховом торфяном месторождении «Долбенишки» (Шарковщинский район Витебской области).

Основное агротехническое мероприятие – внесение полного минерального удобрения («Растворин марки А») в радиусе 25 см от центра кустов с заделкой его в почву мотыгой весной (15.04.09, 06.05.10, 20.04.11, 22.03.12) и летом (20.07.10, 29.06.11) в общем количестве 5 г по препарату в первый год и 10 г во второй, третий и четвертый. Состав удобрения – макроэлементы: N (в равном количестве аммонийный и нитратный) – 10%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 5%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 20%,

MgO – 5%; микроэлементы: Zn – 0,01%, Cu – 0,01%, Mn – 0,1%, Mo – 0,001%, B – 0,01%. После сбора урожая проводилось рыхление верхнего слоя торфа в междурядьях (15.08.11, 13.08.12). Искусственный полив растений на плантации не проводился.

В опыте № 1, проведенном с использованием растений формы 16, определяли содержание нитратов в ягодах при внесении минерального удобрения в течение всех четырех лет возделывания (вариант I) и только в первые два года после закладки плантации (вариант II).

В опыте № 2 определяли закономерности накопления нитратов в ягодах голубики узколистной в зависимости от сроков сбора урожая, средней массы ягоды и наследственности растений. Для этого кусты форм 13, 23 и 24, были разделены на два варианта (табл. 1). Вариант I – ягоды, собранные в первый прием заготовки урожая (16.07.12). Вариант II – во второй прием (06.08.12). Разница между приемами составила двадцать один календарный день.

Таблица 1

**Содержание нитратов в плодах голубики узколистной в зависимости от сроков сбора, средней массы ягоды и наследственности растений**

Форма	Варианты опыта № 2	Урожайность по приемам заготовки, г	Общая урожайность, г	Средняя масса ягоды, г	Содержание нитратов, мг/кг
13	I	278	457 <sup>a</sup>	0,51 <sup>a</sup>	13,29 <sup>a</sup>
	II	179		0,48 <sup>a</sup>	13,01 <sup>a</sup>
23	I	45	242 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>	13,79 <sup>a</sup>
	II	197		0,22 <sup>a</sup>	13,52 <sup>a</sup>
24	I	198	576 <sup>a</sup>	0,83	15,10
	II	378		0,74	12,25 <sup>a</sup>

*Примечание.* Данные, обозначенные одинаковыми буквенными индексами, статистически не достоверны.

В опыте № 3 измеряли содержание нитратов в ягодах урожая 2011 г., которые находились в полиэтиленовом пакете в морозильной камере бытового холодильника в течение 12 месяцев при температуре минус  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Отбор ягод проводили согласно техническим нормативным правовым актам [5]. Каждый вариант опытов № 1, 2 и 3 представлял собой смешанный образец из ягод, собранных с 8–10 растений.

Урожайность по приемам заготовки устанавливали путем сбора и взвешивания ягод с каждого куста. Общую урожайность одного куста определяли путем суммирования массы ягод, собранных за каждый прием. Среднюю массу одной ягоды определяли как среднюю

арифметическую величину из массы 100 шт. плодов, отобранных методом случайной выборки из совокупности кустов, представляющих определенный вариант опыта.

Содержание нитратов определяли с использованием ионометрического метода (ГОСТ 29270), основанного на извлечении их из анализируемого материала раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением концентрации в полученной вытяжке с помощью ионселективного нитратного электрода [6]. Измерение проводили на ионометре И-160М. Для расчета массовой доли нитратов в ягодах  $X$ , мг/кг, применяли следующую формулу [7]:

$$X = \frac{\left( V + \frac{W \cdot H}{100} \right) \cdot 10^{-pC_{\text{NO}_3}} \cdot 62 \cdot 10^6}{1000 \cdot H},$$

где  $V$  – объем экстрагирующего раствора,  $\text{см}^3$ ;  $W$  – массовая доля воды в пробе, %;  $H$  – масса пробы, взятой для анализа, г; 100 – коэффициент перевода процентов в доли единицы;  $10^{-pC_{\text{NO}_3}}$  – концентрация нитрата в вытяжке, моль/ $\text{дм}^3$ ; 62 – молярная масса иона нитрата, г;  $10^6$  – коэффициент перевода долей единицы в миллионные доли,  $\text{млн}^{-1}$ ; 1000 – коэффициент перевода  $1 \text{ дм}^3$  в  $1 \text{ см}^3$ .

За окончательный результат принимали среднее арифметическое трех параллельных измерений.

Статистическая обработка данных проводилась в электронных таблицах Excel с учетом методических указаний П. Ф. Рокицкого и Б. А. Доспехова [8, 9].

**Основная часть.** В варианте I опыта № 1 количество нитратов составило 13,79 мг/кг, в варианте II – 16,79 мг/кг. Таким образом, содержание нитратов в плодах, собранных с кустов, получавших минеральное удобрение в течение всех 4 лет, оказалось даже несколько ниже по сравнению с растениями без их применения в течение двух последних лет. Абсолютно противоположная картина наблюдается при характеристике ягодной продуктивности двух вариантов. В варианте I средняя масса ягод, собранных с одного куста, составила 256 г, в варианте II только 63 г. С учетом принятой схемы посадки 6667 шт. кустов на один гектар урожай второго года промышленного плодоношения растений формы 16, возделываемых с применением минерального удобрения, составляет 1706 кг, что на порядок выше, нежели урожай растений без их использования – 420 кг. Все это с определенной долей уверенности подчеркивает необходимость использования удобрений для получения стабильных урожаев голубики узколистной.

Как известно, помимо агротехники возделывания растений на степень накопления нитратов, при прочих равных условиях, влияют сорт и геометрические размеры плода [10, 11]. Отсутствие достоверной разницы между вариантами опыта № 2, отличающихся временем сбора, средней массой ягоды и наследственностью растений, дает основание с определенной долей уверенности утверждать об отсутствии стабильной зависимости накопления нитратов от данных факторов (табл. 1).

Обобщив результаты двух ранее рассмотренных опытов, можно заключить, что среднее значение количества нитратов, содержащихся в семи образцах свежесобранных плодов голубики узколистной урожая 2012 г., составляет 13,5 мг/кг. Таким образом, содержание ксенобиотика по сравнению с предыдущим годом уменьшилось в 4,3 раза.

Принимая во внимание то обстоятельство, что общее количество вносимого минерального удобрения в годы наблюдений было одинаковым, столь существенную разницу количества нитратов – 44,7 мг/кг – в ягодах урожая двух лет наблюдений можно объяснить изменениями регламента проведения подкормки в 2012 г., проявлением эффекта «разбавления» нитратов активно формирующейся с возрастом биомассой культивируемых растений и особенностями погодных условий.

Проведение подкормки в один прием сразу после схода снежного покрова весной, как это было сделано в 2012 г., соответствует биологии растений – ведь именно в этот период они способны поглотить, а главное, использовать до начала плодоношения все азотсодержащие минеральные удобрения. В 2011 г. при внесении удобрений в равных количествах: весной – первый прием, и за три недели до сбора ягод – второй прием, азот не мог быть полностью использован снизившими темп роста растениями и, скорее всего, был депонирован в ягодах в форме нитратов. Таким образом, изменение регламента проведения подкормки можно рассмат-

ривать в качестве одной из основных причин снижения количества нитратов в ягодах голубики узколистной урожая 2012 г. Подтверждают высказанное допущение и результаты опыта № 1 – отсутствие разницы в количестве нитратов варианта I с весенним внесением удобрения и контролем (вариант II) без его использования.

Важной экономической составляющей внесения минерального удобрения в один прием является существенное снижение затрат на содержание плантаций голубики узколистной в многолетнем периоде возделывания ягодного кустарника.

Под проявлением эффекта «разбавления» нитратов мы понимаем поглощение их неизменного количества – 10 г – существенно отличающимися по биомассе растениями в 2011 и 2012 гг. Так, на второй год промышленного плодоношения у всех форм голубики узколистной объем надземной вегетативной сферы кустов по сравнению с первым годом увеличился в 1,3–2,4 раза. У 84,6% из них наблюдалось к тому же повышение в 1,1–5,6 раза средней урожайности кустов.

Еще одним фактором, обусловившим столь значительную разницу накопления в ягодах нитратов, могут быть различия в погодных условиях в период формирования и созревания урожая двух лет наблюдений (табл. 2). Вегетационный период 2011 г. характеризовался повышенной температурой и недобором осадков, что дополнительно способствовало накоплению нитратов в плодах. Особенностью 2012 г. была выраженность температурной амплитуды и увеличенное количество осадков. В последнем случае, вероятно, также имеет место эффект разбавления нитратов, но уже в почвенном растворе.

Сведения о влиянии сроков и способов хранения продукции на уровень содержания нитратов противоречивы [12, 13]. В нашем случае содержание нитратов в ягодах урожая 2011 г. после хранения в течение 12 месяцев в морозильной камере уменьшилось в 2,8 раза.

Таблица 2

**Среднесуточная температура воздуха и количество осадков по декадам за период с мая по август в 2011 и 2012 гг.**

Год	Май			Июнь			Июль			Август		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Среднесуточная температура воздуха, °С												
2011	9,9	13,4	15,4	21,1	16,8	17,1	19,3	21,2	21,1	17,7	17,2	17,4
2012	13,0	13,1	15,5	13,1	16,8	15,7	21,5	16,1	20,8	18,4	16,2	15,0
Разница	3,1	-0,3	0,1	-8,0	0,0	-1,4	2,2	-5,1	-0,3	0,7	-1,0	-2,4
Количество осадков, мм												
2011	4	26,2	13	8,1	31	4,2	13,3	19,7	15,5	11	72,6	6,1
2012	2,6	27,9	2,5	34,5	42,8	54,7	52,6	39,5	0,3	20,6	12,8	36,4
Разница	-1,4	1,7	-10,5	26,4	11,8	50,5	39,3	19,8	-15,2	9,6	-59,8	30,3

**Заключение.** Содержание нитратов в ягодах голубики узколистной урожая 2012 г. составило 13,5 мг/кг. Таким образом, на второй год промышленного плодоношения количество ксенобиотика по сравнению с 2011 г. уменьшилось в 4,3 раза. Принимая во внимание то обстоятельство, что общее количество вносимого минерального удобрения в последние два года было одинаковым, произошедшее изменение может быть обусловлено различным регламентом проведения подкормки – осуществлением ее в один (2012 г.) или два (2011 г.) приема, проявлением эффекта «разбавления» содержания нитратов активно формирующейся биомассой растений и особенностями погодных условий. В ходе выполнения исследования не установлено достоверной разницы в накоплении нитратов ягодами, отличающимися сроками сбора, средней массой, а также наследственностью растений и условиями агрофона, в которых они произрастали. Хранение ягод урожая 2011 г. в полиэтиленовом пакете в морозильной камере бытового холодильника при температуре минус ( $16 \pm 2$ )°C в течение 12 месяцев привело к уменьшению количества нитратов в 2,8 раза.

Учитывая важную роль, которую играют минеральные удобрения в получении стабильных урожаев голубики узколистной, дальнейшие исследования следует сосредоточить на разработке регламентов проведения подкормки, учитывающих возрастную потребность растений в элементах минерального питания. При этом несомненным условием остается удовлетворение получаемой ягодной продукции требованиям санитарных норм, правил и гигиенических нормативов по содержанию нитратов в ягодах [4].

### Литература

1. Шалимо, П. В. Экономическая эффективность плантационного выращивания голубики узколистной (*Vaccinium angustifolium* Ait.) в молодых посадках на выработанном верховом торфяном месторождении в подзоне дубово-темнохвойных лесов / П. В. Шалимо, О. В. Морозов, Д. В. Гордей // Лес. и охот. х-во. – 2012. – № 2. – С. 15–21.
2. Влияние комплексного минерального удобрения на рост и развитие вегетативных органов голубики узколистной (*Vaccinium angustifolium* Ait.) в молодых посадках при возделывании на выработанных верховых торфяниках в Белорусском Поозерье / Д. В. Гордей [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 1: Лесное хоз-во. – С. 79–82.
3. Гордей, Д. В. Содержание нитратов в плодах и продуктивность голубики узколистной (*Vaccinium angustifolium* Ait.) при возделывании на выработанном верховом торфянике с применением минерального удобрения / Д. В. Гордей, О. В. Гудинская, О. В. Морозов // Перспективы инновационного развития лесного хозяйства: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Кострома, 25–26 авг. 2011 г. – Кострома: Костром. гос. технол. ун-т, 2011. – С. 27–30.
4. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН № 63: утв. постановлением Мин. здрав. Респ. Беларусь от 9 июня 2009 г. № 63 с изм. и доп. от 9 сент. 2009 г. № 99, от 9 дек. 2009 г. № 134, от 18 янв. 2010 г. № 9. – Минск: РЦГЭ и ОЗ, 2009. – 256 с.
5. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности: СТБ 1036–97. – Введ. 01.07.97. – Минск: Беларус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1997. – 58 с.
6. Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения нитратов: ГОСТ 29270–97. – Введ. 01.07.97. – Минск: Межгос. совет по стандарт., метрол. и сертиф.; Беларус. гос. ин-т стандарт. и сертиф., 1997. – 24 с.
7. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов / под ред. И. М. Скурихина, В. А. Тутельяна. – М.: Брандес, Медицина, 1998. – 342 с.
8. Рокицкий, П. Ф. Биологическая статистика / П. Ф. Рокицкий. – Минск: Вышэйшая школа, 1973. – 319 с.
9. Доспехов, Б. А. Методика полевого опыта / Б. А. Доспехов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.
10. Экологическая экспертиза некоторых видов плодовоовощного сырья / Е. В. Йорга [и др.] // Изв. ВУЗов. Пищев. технол. – 1995. – № 2. – С. 16–19.
11. Vulstake, C. Factors affecting nitrate content in field-grown vegetables / C. Vulstake, R. Biston // *Qualitas plantarum*. – 1978. – Vol. 28, No. 1. – P. 71–87.
12. Радиация, нитраты и человек / М. И. Федюкович [и др.]; под общ. ред. М. И. Федюковича. – Минск: Ураджай, 1998. – 112 с.
13. Vilnerova, D. Sledovani obsahu dusicnanu ve vybranych zemedelskych produktech / D. Vilnerova // *Cs. Hyg.* – 1982. – Vol. 27, No. 10. – P. 543–546.

Поступила 27.02.2013



УДК 543.61:581.135.51:665.52:582.475

**Д. С. Владыкина**, магистр биологических наук, аспирант (БГТУ);

**С. А. Ламоткин**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

**Е. В. Литвинова**, заведующая отделом биологических испытаний

РУП «Белмедпрепараты», кандидат биологических наук;

**О. Г. Выглазов**, главный консультант ООО «Тереза-интер», кандидат химических наук

### **ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА АНТИМИКРОБНЫЕ И ПАРФЮМЕРНЫЕ СВОЙСТВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ЕЛЕЙ**

Методом гидродистилляции получены эфирные масла 7 видов елей. Изучен качественный и количественный состав полученных эфирных масел методом газо-жидкостной хроматографии. Определено антимикробное действие эфирных масел на *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* ATCC 885-653. Выполнена дегустационная парфюмерная оценка полученных эфирных масел.

The essential oils of 7 kinds of spruces by the method of steam distillation were obtained. The qualitative and quantitative composition of the received essential oils was studied by gas-liquid chromatography. Antimicrobial activity of essential oils on substances *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* ATSS 885-653 was defined. Perfume tasting evaluation of the essential oils was made.

**Введение.** Растительные препараты обладают уникальными свойствами, которые не присущи синтетически полученным препаратам в связи с тем, что растения содержат все вещества, необходимые для жизни и здоровья человека. Препараты на основе растительного сырья представляют собой различные сложные вещества, комплексы биологически активных веществ (БАВ), обеспечивающих не только терапевтическую активность, но и профилактические качества.

Примерно 25% отпускаемых по рецепту лекарств содержит, по меньшей мере, один компонент, который получают или один раз был получен из растений [1].

Кроме того, фитопрепараты реже, чем традиционные противомикробные средства, вызывают формирование резистентных штаммов микроорганизмов. БАВ растений могут быть эффективным дополнением в комплексной терапии инфекционных заболеваний.

В настоящее время разрешено использовать в медицинской практике около 320 видов лекарственных растений – это очень малая доля из всего биоразнообразия высших растений [2].

Одной из причин необходимости развития биохимии растений в Республике Беларусь является поиск новых перспективных фитопрепаратов.

Антимикробная активность различных хвойных растений широко изучается учеными России, Латвии, Турции, Румынии, Канады. Наибольший интерес вызывают сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), ель европейская (*Picea abies* (L) Karst) и пихта сибирская (*Abies sibirica* L.) [1, 3, 4]. На базе эфирных масел хвойных растений получены препараты для

лечебной и профилактической медицины, товаров бытовой химии и сельского хозяйства.

Ель (*Picea*) – род из семейства сосновые (*Pinaceae*) – одна из основных лесообразующих и наиболее культивируемых пород в лесном фонде Беларуси. В роде насчитывают 36 видов, из которых 27 распространены в Евразии, 9 – в Северной Америке.

По статистическим данным инвентаризации леса на 01.01.2012 года общий запас ели оценивался в 184 млн. м<sup>3</sup>. Еловые леса занимают 9,8% от лесопокрытой площади страны, или 750 тыс. га [5].

В связи с этим объектом наших исследований были эфирные масла растений рода *Picea*: колючей, канадской, аянской, европейской, сибирской, сербской, черной.

Целью исследований являлось изучение биологической активности и парфюмерной ценности эфирных масел представителей рода *Picea*, определение возможностей их использования в медицинской практике и парфюмерно-косметической промышленности.

Для осуществления цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить химический состав эфирных масел древесной зелени видов елей, произрастающих в различных условиях техногенной нагрузки на территории Республики Беларусь.

2. Провести исследования биологической активности эфирных масел. Определить минимальную подавляющую концентрацию.

3. Провести дегустационную оценку парфюмерных свойств эфирных масел.

4. Выявить ресурсные возможности использования древесной зелени елей для получения биологически активных веществ.

**Основная часть.** Древесная зелень отбиралась с нескольких деревьев, произрастающих в условиях различной антропогенной нагрузки. Эфирные масла получали в насадке Клевенд-жера методом гидродистилляции из 200 г хвои.

Компонентный состав эфирных масел исследован методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.1.

Колонка кварцевая капиллярная неполярная, (нанесенная фаза – 100% диметилсилоксан) длина составляет 60 м. Условия хроматографирования позволяют максимально разделить индивидуальные компоненты эфирного масла. Идентифицировано 59 компонентов эфирного масла ели, что составляет 95–97 мас. % от общего количества компонентов.

Основные компоненты эфирных масел (содержание больше 1 мас. %) представлены в табл. 1.

Компонентный состав эфирных масел различных видов елей остается постоянным, в то время как количественный вклад индивидуальных компонентов не только отличается в различных видах, но и варьируется в зависимости от условий произрастания.

Ель канадская характеризуется увеличением содержания  $\alpha$ -пинена, камфена, мирцена и 1,8-цинеола на фоне снижения вклада лимонена, камфары, борнеола и борнилацетата.

У ели колючей, напротив, отмечается снижение содержания  $\alpha$ -пинена, камфена мирцена и 1,8-цинеола при увеличении борнеола и камфары.

Ель европейская содержит максимальное количество цис-3-гексенола («запах свежей травы») – 4,20 мас. %. Влияние условий произрастания наиболее заметно в увеличении содержания борнеола и борнилацетата.

Изучение отдельных компонентов не выявило однозначной зависимости состава эфирного масла от условий произрастания, что вызвало необходимость проанализировать фракционный состав образцов эфирных масел (рисунк).

Исследования изменений фракционного состава также не имеют однозначного характера. Снижение вклада монотерпеновых соединений ели колючей и европейской с одновременным увеличением терпеноидов вследствие каталитических окислительных реакций под действием тяжелых металлов хорошо согласуется с данными работы [6].

Растворы эфирных масел в 10%-ном этиловом спирте были представлены на органолептическую оценку дегустационному совету парфюмеров. Дегустация осуществлялась на тест-полосках фильтровальной бумаги.

Запах оценивался в три этапа:

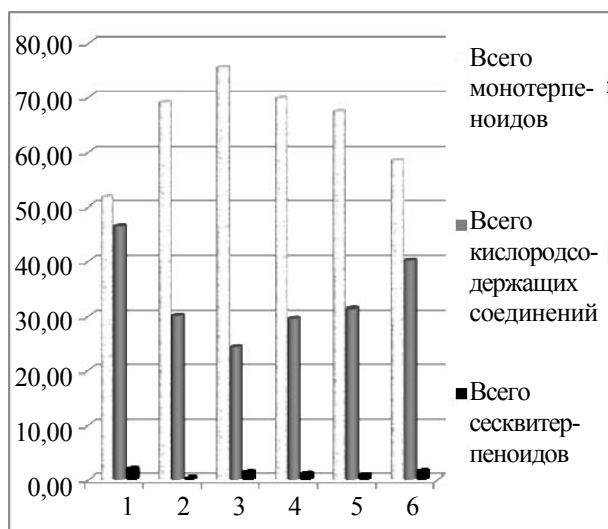
- в течение первых 2–5 мин (топ-нота);
- через 20 мин после испарения образца с полоски фильтровальной бумаги (сердце);
- через 45 мин после испарения (база).

Советом было отмечено высокое качество представленных образцов: отсутствие посторонних примесей, технических запахов и прозрачность.

Таблица 1

Компонентный состав эфирных масел елей, мас. %

Соединение	Вид ели					
	канадская		колючая		европейская	
	1	2	3	4	5	6
цис-3-Гексенол	0,05	0,10	0,10	2,10	4,20	0,06
Трициклен	1,01	1,27	1,57	1,28	1,29	1,61
$\alpha$ -Пинен	8,97	12,23	10,33	9,61	7,11	11,97
Камфен	18,00	25,50	16,58	15,84	18,60	19,12
$\beta$ -Пинен	2,66	2,33	1,13	1,58	1,27	2,66
Мирцен	2,57	4,27	8,55	5,17	4,03	3,53
$\Delta^3$ -Карен	0,27	0,09	0,65	1,00	0,25	0,17
Лимонен	6,15	2,35	12,52	11,90	8,76	14,73
1,8-Цинеол	9,04	18,53	20,50	19,06	20,85	4,43
Терпинолен	1,38	1,11	0,62	0,95	0,40	0,65
Камфара	12,02	4,85	5,86	8,64	5,52	4,46
Цитронеллаль	0,79	0,23	2,97	2,21	2,17	2,01
Борнеол	2,70	0,72	1,46	2,11	3,76	5,99
Терпинен-4-ол	0,66	0,26	0,65	0,69	1,02	0,99
$\alpha$ -Терпинеол	1,06	0,52	1,59	1,57	2,94	3,07
Борнилацетат	26,21	19,97	8,45	8,50	8,67	15,17
Всего идентифицированных	96,67	96,50	97,21	96,36	96,54	96,93



Фракционный состав эфирных масел елей

Представленные образцы эфирных масел черной, канадской и европейской елей заслужили высшие оценки (5) и были рекомендованы для создания парфюмерных композиций. Эфирные масла ели колючей (4, 5) и сербской (4) предложено использовать для создания косметических отдушек.

Ароматы эфирных масел елей в основном были охарактеризованы как древесно-хвойные или травянисто-хвойные. Однако следует отметить, что для ели канадской присутствовала яркая нота корня айры, для ели колючей – цветочная нота (сирени и ландыша), ель европейская характеризовалась наличием цитрусовой ноты.

Испытания образцов эфирных масел на антимикробную активность проводились в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Республики Беларусь с использованием тест-культур грамположительных *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Bacillus subtilis* ATCC 6633 и грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, а также грибов *Candida albicans* ATCC 885-653.

Все образцы эфирных масел обладают антимикробным действием в отношении *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P. В разведении 1 : 10 эфирные масла елей обладают активностью в отношении грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027. Эфирные масла елей колючей и европейской обладают также активностью в отношении грибов.

Для подтверждения полученных результатов предварительной оценки антимикробной активности еловых эфирных масел в лаборатории промышленных микроорганизмов ОБИ РУП «Белмедпрепараты» были проведены исследования по определению антибактериальной активности.

В качестве объектов исследования были выбраны эфирные масла, демонстрировавшие лучшие результаты в предыдущих испытаниях. Часть образцов получены из древесной зелени елей, произрастающих с минимальной антропогенной нагрузкой (1 – ель канадская, 3 – ель колючая, 5 – ель европейская), часть – из древесной зелени елей, произрастающих в условиях города (2 – ель канадская, 4 – ель колючая, 6 – ель европейская).

Испытание проводили методом серийных разведений, основанном на определении количественного показателя, характеризующего микробиологическую активность антибактериального препарата – величины его минимальной подавляющей концентрации (МПК). Для оценки чувствительности микроорганизмов использовали питательную среду – бульон Хоттингера, содержащую 110–130 мг азота. Бактериальную суспензию готовили из агаровой культуры и добавляли в питательную среду в количестве 0,2 мл до конечной концентрации  $10^3$ – $10^4$  ОЕ в 1 мл. Основные растворы образцов эфирных масел готовили на воде очищенной с добавлением твина-80 в количестве 1,5% для достижения равномерного суспендирования. Основные растворы масел готовили в концентрации 200 000 мкг/мл для *Bacillus subtilis* ATCC 6633 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027; 160 000 мкг/мл для *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P.

Из основных растворов готовили рабочие растворы методом двукратных последовательных разведений в бульоне Хоттингера. В качестве контроля использовали суспензии микроорганизмов в питательной среде без добавления эфирных масел. Приготовленные инокулянты в пробирках инкубировали в течение 48 ч при  $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Результаты оценивали визуально, определяя наличие или отсутствие роста в среде, содержащей различные концентрации испытуемых образцов масел. Последняя пробирка с задержкой роста (прозрачный бульон) свидетельствует о минимальной подавляющей концентрации в отношении данного штамма.

Результаты представлены в табл. 2.

Из приведенных результатов следует, что наиболее чувствительны к действию масел елей тест-микроорганизмы *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Bacillus subtilis* ATCC 6633. Тест-культура *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 проявила наименьшую чувствительность к действию исследованных масел.

Наилучшую бактериальную активность в отношении *Bacillus subtilis* показали масла ели канадской (1) и колючей (4), а в отношении *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P – только колючая ель (4).

Таблица 2

**Экспериментальные значения минимальной подавляющей концентрации эфирного масла елей**

Тест-культура	МПК, мкг/мл					
	1	2	3	4	5	6
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	100 000	100 000	–	100 000	100 000	–
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	781,25	6250	50 000	781,25	3125	12 500
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538-P	10 000	10 000	10 000	625	5000	5000

Примечание. «–» обозначает отсутствие задержки роста штамма-микроорганизмов в пробирке

Резистентность грамотрицательных микроорганизмов, возможно, обусловлена особенностями их строения, а именно наличием двойной мембраны, которая препятствует проникновению эфирного масла.

Согласно данным работы [4], основными компонентами, обуславливающими антимикробную активность ели европейской, являются  $\alpha$  и  $\beta$ -пинен,  $\Delta^3$ -карен, р-цимен, оцимен, лимонен,  $\gamma$ -терпинен, камфен, 1,8-цинеол, линалоол, борнилацетат и неролидол. Суммарная составляющая данных компонентов максимальна у ели канадской (2) и составляет 84,39 мас. % от суммы идентифицированных компонентов. Для других эфирных масел эта величина составляет 74,54 (1); 73,78 (3); 71,96 (4); 69,59 (5); 72,59 (6) мас. %. Полученные результаты не выявляют четкой закономерности, что обуславливает необходимость последующих исследований.

**Заключение.** Получены эфирные масла елей, произрастающие в естественных условиях, а также в условиях техногенного загрязнения.

Подобраны условия хроматографического анализа еловых масел, обеспечивающие максимальное разделение компонентов с содержанием  $\leq 0,01$  мас. %.

Изучен терпеноидный состав эфирных масел семи видов елей. Определено отсутствие межвидовой зависимости в изменении фракционного состава. Установлено, что наибольшее содержание монотерпеновой фракции (75,42%) наблюдается у ели колючей, произрастающей в естественных условиях. Наибольшим содержанием терпеноидов (46,40%) характеризуется эфирное масло ели канадской чистой.

Наибольшей ценностью для парфюмерно-косметической промышленности обладают ели черная, канадская и европейская, возможно, благодаря высокому содержанию в своем составе лимонена, линалоола и цитронеллаля (от 9 до 20%), обеспечивающих цитрусовую ноту в данных маслах.

Эфирные масла обладают различной антимикробной активностью в зависимости от вида ели. Наибольшую активность эфирные масла елей демонстрируют в отношении грамположительных бактерий.

Минимальная подавляющая концентрация эфирного масла ели колючей в отношении *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P составила 625 мкг/мл, что позволяет его рассматривать в качестве сырья для производства лекарственных препаратов против данного штамма микроорганизмов.

### Литература

1. Coniferous greenery – valuable natural raw material of biologically active substances / S. Siksnia [et al.] // Medicines teorija ir praktika. – 2012. – Vol. 18, No. 2. – P. 146–148.
2. Антимикробная активность эфирных масел и водных извлечений из лекарственных растений Хакасии / С. В. Водолазова [и др.] // Сибирский медицинский журнал. – 2011. – Т. 26, № 2. – С. 54–58.
3. Antimicrobial activity of essential oils of some Abies (Fir) Species from Turkey / Eyup Bagci, Metin Digrak // Flavor and fragrance Journal. – 1996. – Vol. 11, issue 4. – P. 251–256.
4. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from shoots spruce (*Picea abies* L) / V. Radulescu [et al.] // Revista de chimie. – 2011. – Vol. 62, No. 1. – P. 69–74.
5. Изучаем Беларусь. Леса // Сайт Национального статистического комитета Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Минск, 1998. – Режим доступа: [http://belstat.gov.by/homer/ru/indicators/statistics\\_for\\_schoolers/02.pdf](http://belstat.gov.by/homer/ru/indicators/statistics_for_schoolers/02.pdf). – Дата доступа: 22.02.2013.
6. Есякова, О. А. Индикация загрязнения атмосферы Красноярска по морфометрическим и химическим показателям хвои ели сибирской / О. А. Есякова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 143–148.

Поступила 27.02.2013

УДК 573.6:579.66:632.954

**В. Н. Леонтьев**, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**Т. И. Ахрамович**, кандидат биологических наук, доцент (БГТУ);  
**О. С. Игнатовец**, кандидат биологических наук, ассистент (БГТУ);  
**О. И. Лазовская**, инженер (БГТУ)

### ЕСТЕСТВЕННЫЕ ПУТИ ДЕГРАДАЦИИ ГЕРБИЦИДОВ РЯДА СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ

В настоящее время в сельском хозяйстве большое внимание уделяется разработке и использованию малозатратных и в то же время эффективных методов борьбы с сорной растительностью. В связи с этим широкое распространение приобрели гербициды ряда сульфониломочевины. В работе представлены общая характеристика, механизм действия, пути деградации (гидролиз, фотохимическая трансформация и микробная деградация) метсульфурон-метила и трибенурон-метила. Показана ключевая роль хромато-масс-спектрометрии в установлении механизмов разложения данных гербицидов почвенными микроорганизмами.

Currently in agriculture much attention is paid to development and use of low-cost and at the same time effective methods of fight against weeds. In this regard, widely purchased sulfonylurea herbicides. The paper presents the general characteristics, mechanism of action, degradation pathways (hydrolysis, photochemical transformation and microbial degradation) of metsulfuron-methyl and tribenuron-methyl. The key role of chromato-mass-spectrometry to establish the mechanisms of destruction these herbicides by soil microorganisms is shown.

**Введение.** Производные сульфониломочевины – класс химических соединений, к которому принадлежат гербициды нового поколения, проявляющие высокую биологическую активность при нормах расхода на 1–2 порядка ниже по сравнению с традиционно применяемыми препаратами.

Типичными представителями соединений ряда сульфониломочевины являются метсульфурон-метил и трибенурон-метил (рис. 1).

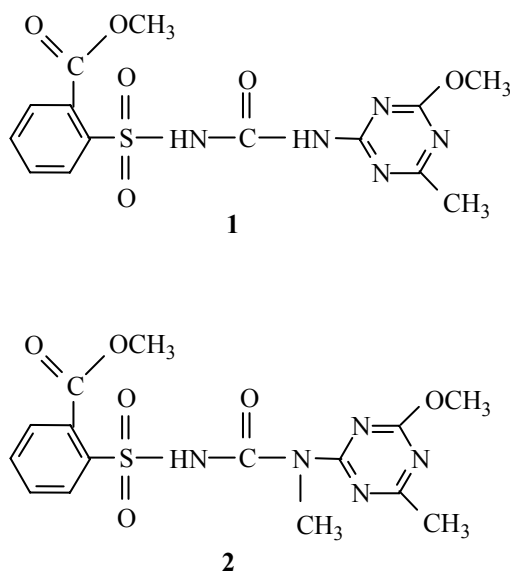


Рис. 1. Структурные формулы соединений ряда сульфониломочевины:  
 1 – метсульфурон-метил; 2 – трибенурон-метил

Гербициды на их основе применяются на посевах злаковых, льна, кукурузы, хлопка, арахиса,

риса, сои и других культур для борьбы с двудольными сорняками, в том числе устойчивыми к 2,4-Д [1].

Метсульфурон-метил является действующим веществом таких препаратов, как «Аккурат», «Ларен Про», «Магнум», «Метурон», «Раджметсол» (норма расхода 8–10 г/га), трибенурон-метил – «Гармонд», «Гранд», «Гранстар», «Гюрза», «Тамерон», «Трибун» (норма расхода 15–25 г/га) [2].

**Основная часть.** Механизм действия гербицидов ряда сульфониломочевины состоит в ингибировании ацетолактатсинтазы – ключевого фермента биосинтеза аминокислот с алкильными боковыми цепями (рис. 2).

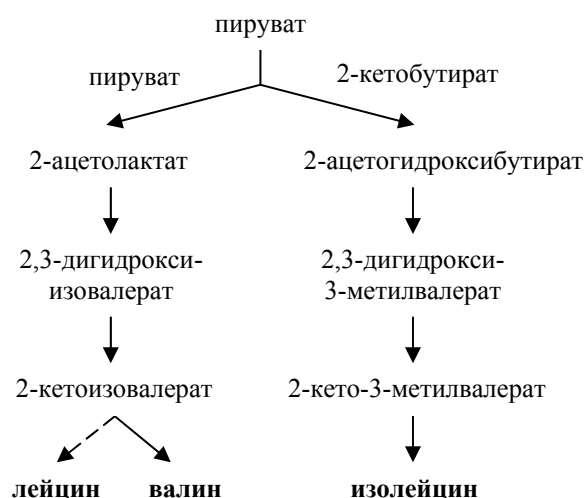


Рис. 2. Схема биосинтеза аминокислот с алкильными боковыми цепями

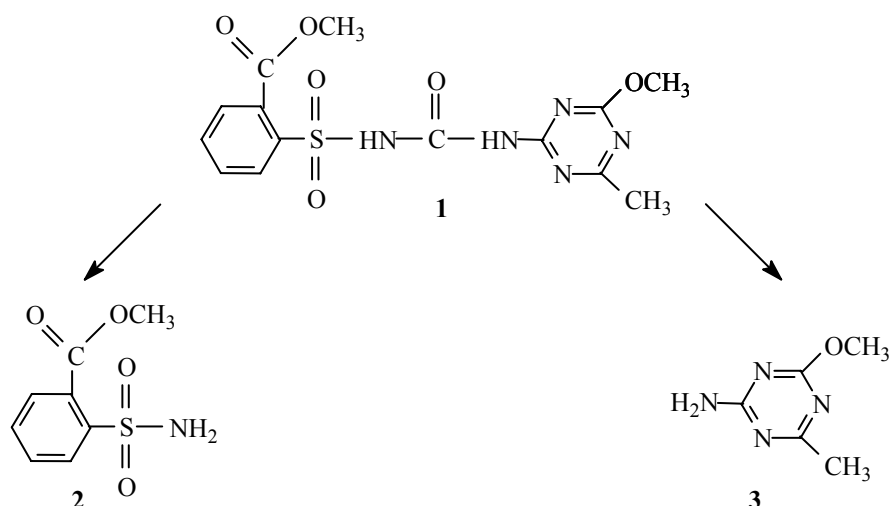


Рис. 3. Основные продукты гидролиза метсульфурон-метила:  
 1 – метсульфурон-метил; 2 – метил-2-(аминосulфонил)-бензоат;  
 3 – 4-метокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазин

Под воздействием этих гербицидов клетки прекращают делиться и растение погибает. У культурных растений, устойчивых к сульфонилмочевинам, происходит их метаболизация. Ацетолактатсинтаза контролирует синтез алифатических аминокислот с разветвленным углеродным скелетом, из-за дефицита которых нарушается синтез белка и замедляется деление клеток. В результате растение останавливается в росте и постепенно погибает. Существенным фактом является отсутствие фермента ацетолактатсинтазы у теплокровных, в частности у человека, что объясняет безопасность этих препаратов для нерастительных объектов [3].

Разложение гербицидов в почве может происходить под действием химических (гидролиз), физических (фотолиз) и биологических (микробная деградация) факторов.

Гидролиз соединений ряда сульфонилмочевины протекает за счет влаги, адсорбированной частицами почвы. Скорость гидролиза зависит от химической структуры гербицидов, а также от внешних условий – температуры, влажности, уровня кислотности и типа почв [1].

Основные продукты гидролиза метсульфурон-метила и трибенурон-метила, по данным литературы [4, 5], представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

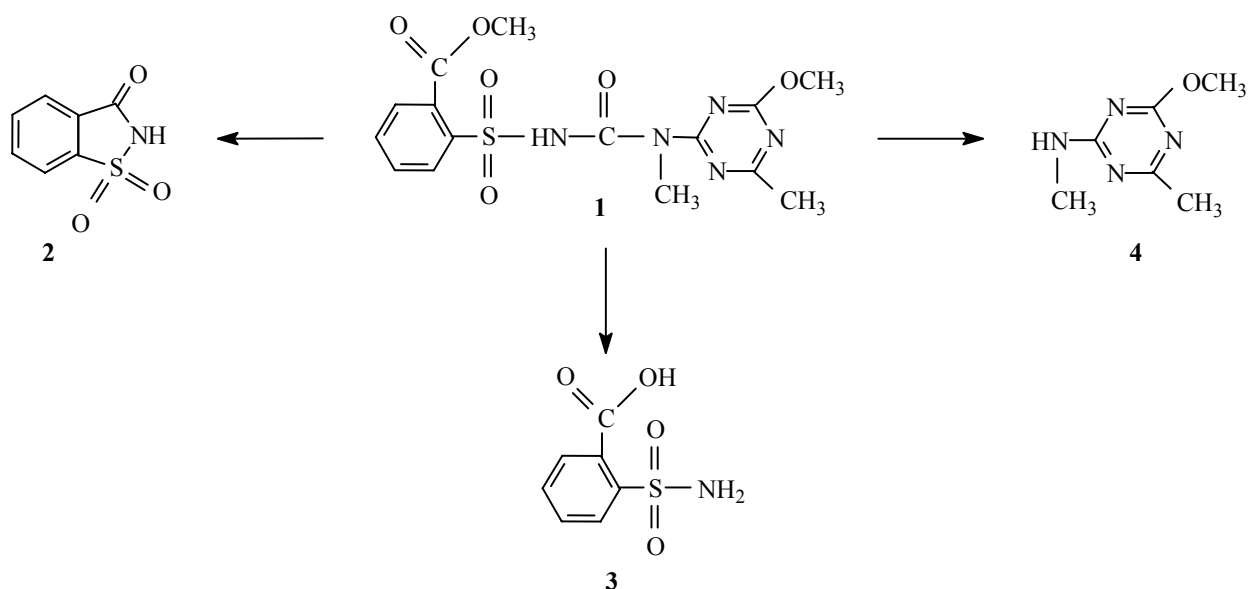


Рис. 4. Основные продукты гидролиза трибенурон-метила:  
 1 – трибенурон-метил; 2 – 1,2-бензизотиазол-3(2H)-он-1,1-диоксид (сахарин);  
 3 – 2-(аминосulфонил)-бензойная кислота; 4 – 4-метокси-6-метил-2-аминометил-1,3,5-триазин

Фотолиз представляет собой ионно-радикальный процесс превращения вещества под действием квантов поглощенного электромагнитного излучения в ультрафиолетовой или видимой областях спектра.

Поскольку производные сульфонилмочевины имеют ароматические углеводородные и гетероциклические хромофорные группы, поглощающие излучение в УФ области спектра, то под его воздействием гербициды претерпевают трансформации, приводящие, в конечном итоге, к деградации этих соединений.

Фотолиз метсульфурон-метила сильно зависит от pH. Фотодеструкция более интенсивно протекает с неионизированной формой метсульфурон-метила, причем продукты отличаются в случае использования различных растворителей, а также при воздействии излучения с разными значениями длин волн (рис. 5). Механизм фотохимической трансформации метсульфурон-метила может протекать по четырем основным конкурентным путям: разрыв связей C–N, N–CO, N–S и S–C в сульфонилмочевинном фрагменте молекулы [6].

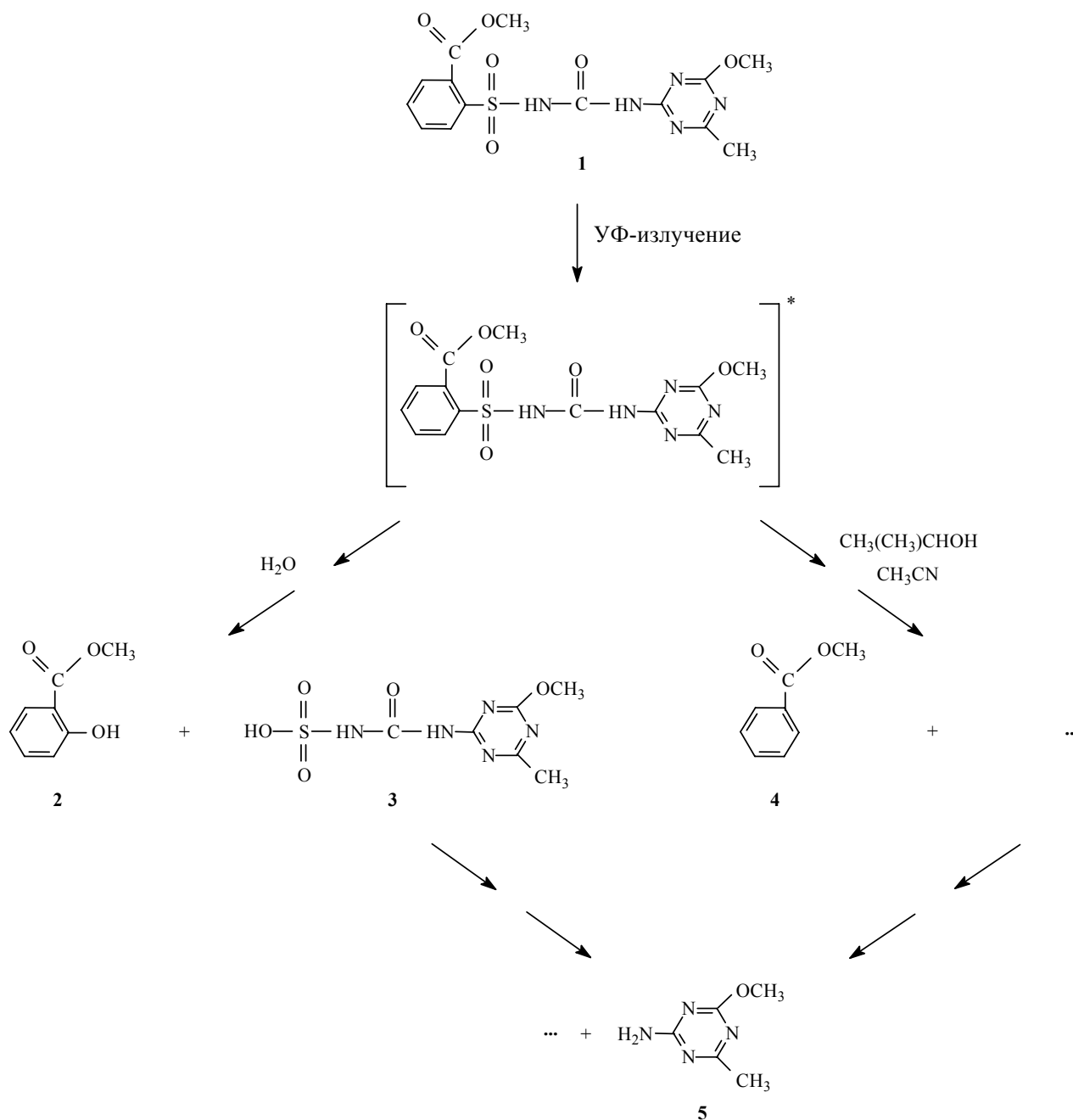


Рис. 5. Схема фотолиза метсульфурон-метила:

1 – метсульфурон-метил; 2 – 2-гидроксиметилбензоат; 3 – [[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]-сульфамиловая кислота; 4 – метилбензоат; 5 – 4-метокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазин

В связи с тем что в структуре трибенурон-метила у одного из атомов азота мочевинового фрагмента находится  $\text{CH}_3$ -группа, нарушено сопряжение бензольного и триазинового колец, что делает затруднительным фотохимическое возбуждение и деструкцию этого соединения под действием электромагнитного излучения видимой и ближней ультрафиолетовой областей спектра.

Наиболее важной составляющей разложения гербицидов в почве является деградация почвенной микробиотой, которая осуществляется благодаря способности микроорганизмов адаптировать свои ферментные системы к определенным субстратам и трансформировать их. Причем некоторые метаболиты оказываются более токсичными, чем исходные соединения. С целью определения таких метаболитов необходимо знать механизмы биodeградации конкретных пестицидов.

Изучение механизмов биodeградации гербицидов основано на идентификации их метаболитов с помощью современных физико-химических методов структурно-функционального анализа.

В частности, на рис. 6 представлена хроматограмма метсульфурон-метила и промежуточных продуктов его микробной деградации.

Анализ показал, что хроматографический пик со временем удерживания 6,98 мин соответствует метсульфурон-метилу в виде  $[\text{M}+\text{H}]^+$  с  $m/z$  382,66; пик со временем удерживания 2,87 мин – метил-2-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)карбамоил]сульфамоил]-4-гидрокси-бензоату в виде  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  с  $m/z$  420,36; пик со временем удерживания 3,80 мин – метил-2-

(аминосульфонил)-бензоату в виде  $[\text{M}+\text{H}]^+$  с  $m/z$  216,24; пик со временем удерживания 5,62 мин – 1,2-бензизотиазол-3(2H)он-1,1-диоксиду (сахарину) в виде  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  с  $m/z$  206,43; пик со временем удерживания 10,79 мин – продукт с раскрытым триазиновым циклом в виде  $[\text{M}+\text{H}]^+$  с  $m/z$  398,24.

На основании полученных данных и анализа литературы [7] предложен механизм деградации метсульфурон-метила почвенными микроорганизмами (рис. 7).

В аэробных условиях метсульфурон-метил (метил-2-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]амино]сульфонил]-бензоат) (1) претерпевает изменения в структуре по следующим направлениям:

– гидроксильное бензольного кольца приводит к образованию метил-2-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)карбамоил]сульфамоил]-4-гидроксibenзоата (6);

– расщепление сульфонилмочевинового фрагмента приводит к образованию метил-2-(аминосульфонил)-бензоата (2) и 4-метокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазина (5), а соединение (2) после деметилирования в 2-(аминосульфонил)-бензойную кислоту (3) превращается в 1,2-бензизотиазол-3(2H)он-1,1-диоксид (сахарин) (4). В анаэробных условиях происходит деметилирование метоксигруппы триазинового кольца с образованием метил-2-[[[(4-гидрокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)карбамоил]сульфамоил]-бензоата (9), который затем превращается в 4-гидрокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазин (10) и продукты с раскрытым триазиновым циклом (11, 12).

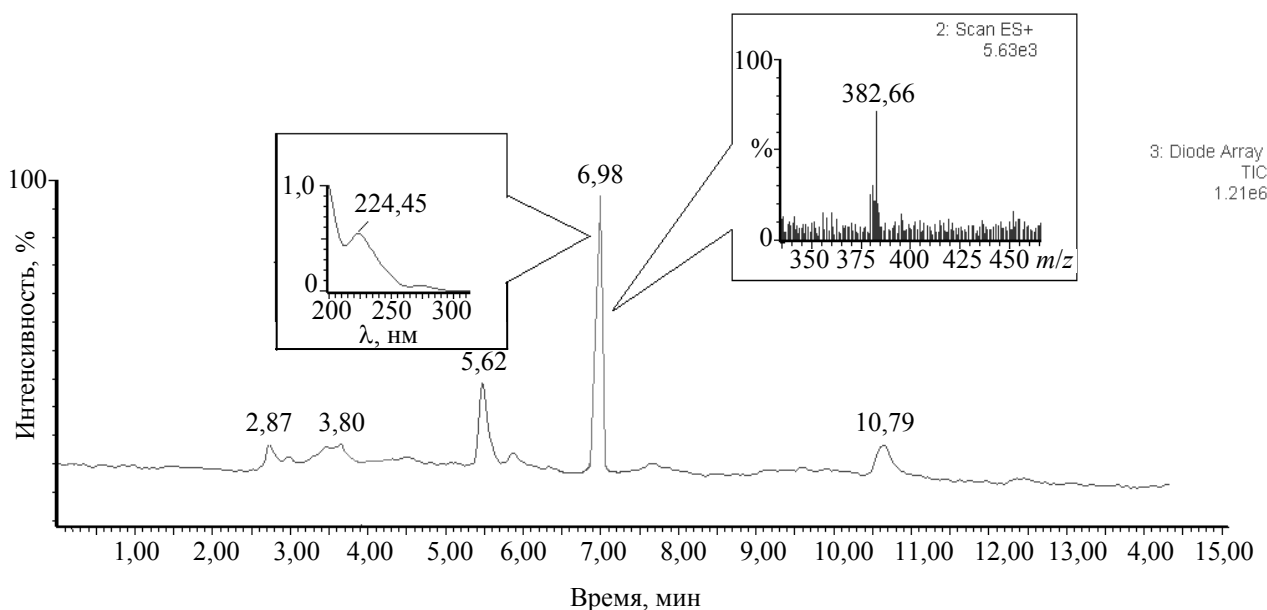


Рис. 6. Хроматограмма метсульфурон-метила и промежуточных продуктов его микробной деградации. На врезках – электронный и масс-спектры метсульфурон-метила



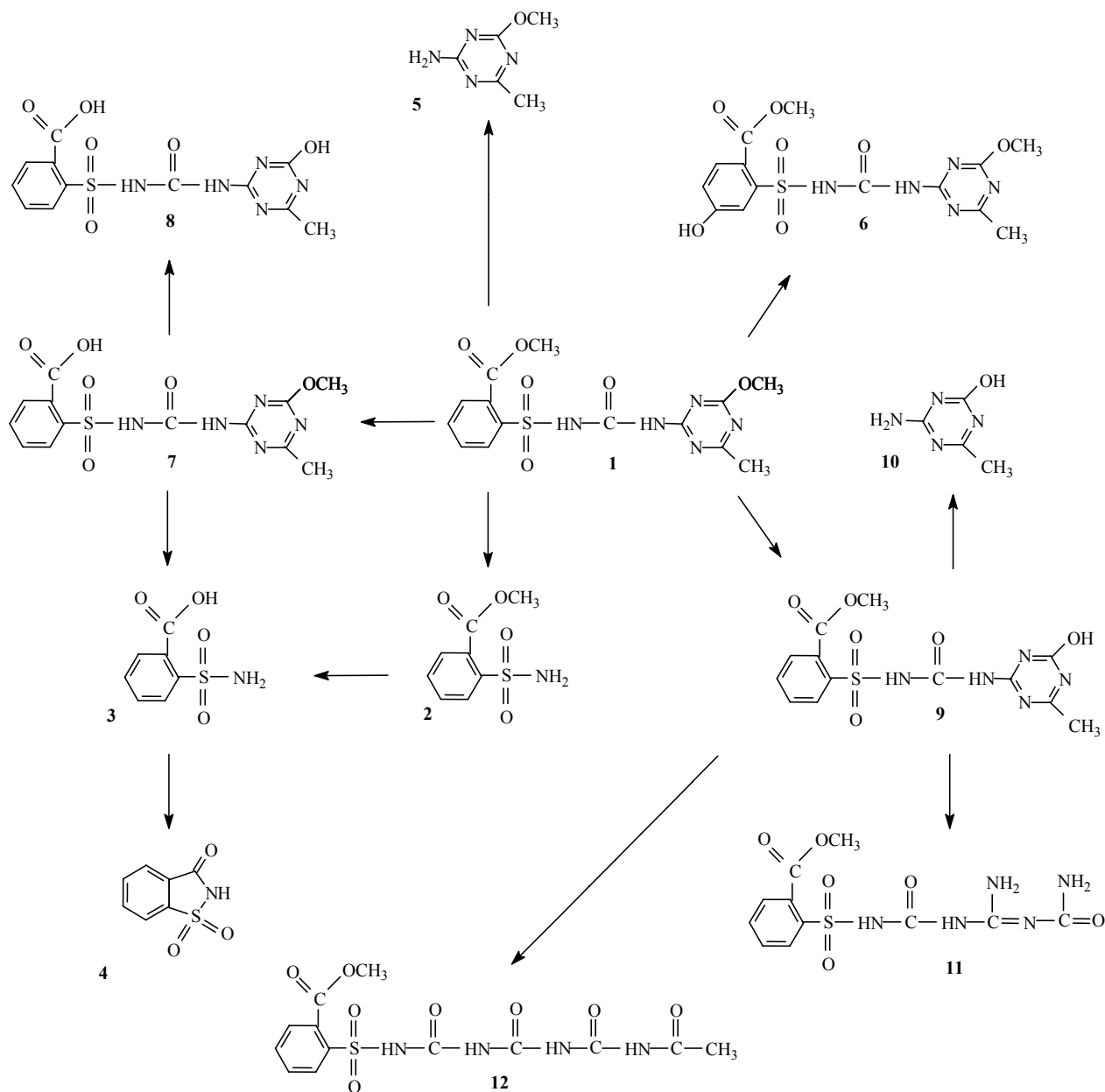


Рис. 7. Механизм деградации метсульфурон-метила почвенными микроорганизмами: **1** – метсульфурон-метил; **2** – метил-2-(аминсульфонил)-бензоат; **3** – 2-(аминсульфонил)-бензойная кислота; **4** – 1,2-бензизотиазол-3(2H)он-1,1-диоксид (сахарин); **5** – 4-метокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазин; **6** – метил-2-[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил]карбамоил]сульфамоил]-4-гидроксибензоат; **7** – 2-[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил]карбамоил]сульфамоил]-бензойная кислота; **8** – 2-[[[4-гидрокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил]карбамоил]сульфамоил]-бензойная кислота; **9** – метил-2-[[[4-гидрокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил]карбамоил]сульфамоил]-бензоат; **10** – 4-гидрокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазин; **11**, **12** – продукты с раскрытым триазиновым циклом

Деметилирование метилового эфира у бензольного кольца приводит к образованию 2-[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил]карбамоил]сульфамоил]-бензойной кислоты (7), которая далее превращается в 2-[[[4-гидрокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил]карбамоил]сульфамоил]-бензойную кислоту (8) и соединение (3).

Таким образом, хромато-масс-спектрометрический анализ позволил идентифицировать

четыре основных метаболита деградации метсульфурон-метила.

На рис. 8 представлены хроматограммы трибенурон-метила и продуктов его микробной деградации, полученные в одном эксперименте с помощью двух разных детекторов.

Анализ показал, что хроматографический пик со временем удерживания 12,21 мин соответствует трибенурон-метилу в виде  $[M+H]^+$  с  $m/z$

396,83; пик со временем удерживания 3,89 мин – метил-2-(аминсульфонил)-бензоату в виде  $[M+H]^+$  с  $m/z$  216,12; пик со временем удерживания 5,81 мин – 1,2-бензизотиазол-3(2H)он-1,1-диоксиду (сахарину) в виде  $[M+Na]^+$  с  $m/z$  206,27; пик со временем удерживания 9,51 мин – 4-метокси-6-метил-2-аминометил-1,3,5-триазиину в виде  $[M+H]^+$  с  $m/z$  155,63; пик со временем удерживания 9,95 мин – 2-гидрокси-4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазиину в виде  $[M+H]^+$  с  $m/z$  155,21.

На основании полученных данных и анализа литературы [8] предложен механизм деградации трибенурон-метила почвенными микроорганизмами (рис. 9).

В аэробных условиях трибенурон-метил (метил-2-[[[(6-метил-4-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)метиламино]карбонил]амино]сульфонил]-бензоат) (1) претерпевает изменения в структуре по следующим направлениям:

– расщепление сульфонилмочевинного фрагмента с выделением  $CO_2$  приводит к образованию метил-2-(аминсульфонил)-бензоата (2) и 4-метокси-6-метил-2-аминометил-1,3,5-триазина (7);

– соединение (2) после деметилирования в 2-(аминсульфонил)-бензойную кислоту (3) превращается в 1,2-бензизотиазол-3(2H)он-1,1-диоксид (сахарин) (4);

– соединение (7) подвергается метилированию по аминному атому азота и O-деметилированию с образованием 2-гидрокси-4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазина (8);

– соединение (7) подвергается N-деметилированию с образованием 4-метокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазина (9);

– соединение (1) подвергается гидроксированию по  $CH_3$ -группе триазинового кольца с образованием метил-2-[[[(6-оксиметил-4-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)метиламино]карбонил]амино]сульфонил]-бензоата (5);

– соединение (5) подвергается N-деметилированию с последующим расщеплением сульфониламинного фрагмента с образованием N-[4-метокси-6-(гидроксиметил)-1,3,5-триазин-2-ил]-мочевины (6).

В анаэробных условиях трибенурон-метил подвергается микробиологической трансформации с образованием метил-2-[[[(4-гидрокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)метиламино]карбонил]амино]сульфонил]-бензоата (10).

Таким образом, в результате хромато-масс-спектрометрического анализа идентифицированы четыре основных метаболита деградации трибенурон-метила, два из которых – метил-2-(аминсульфонил)-бензоат и 1,2-бензизотиазол-3(2H)он-1,1-диоксид (сахарин) – являются общими для обоих представителей ряда сульфонилмочевины.

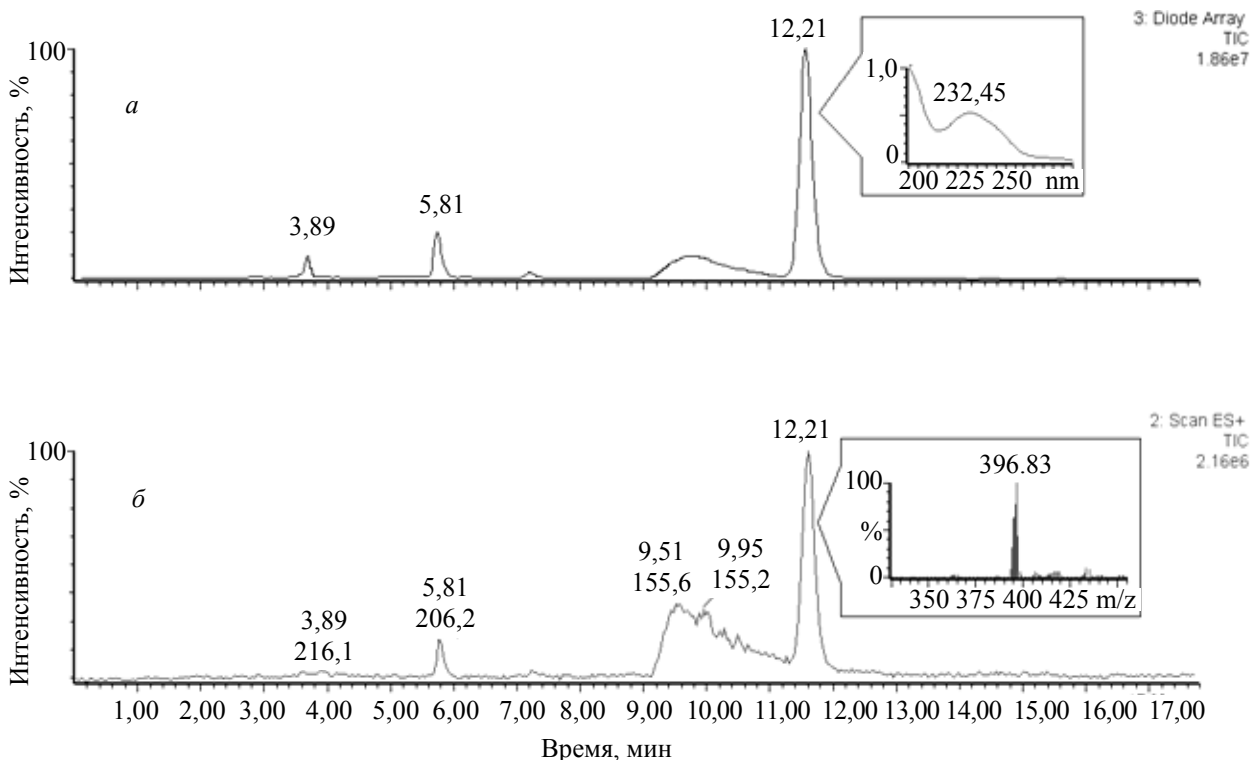


Рис. 8. Хроматограммы трибенурон-метила и продуктов его микробной деградации, полученные с помощью диодно-матричного детектора (а) и масс-детектора (б).  
На врезках – электронный и масс-спектры трибенурон-метила

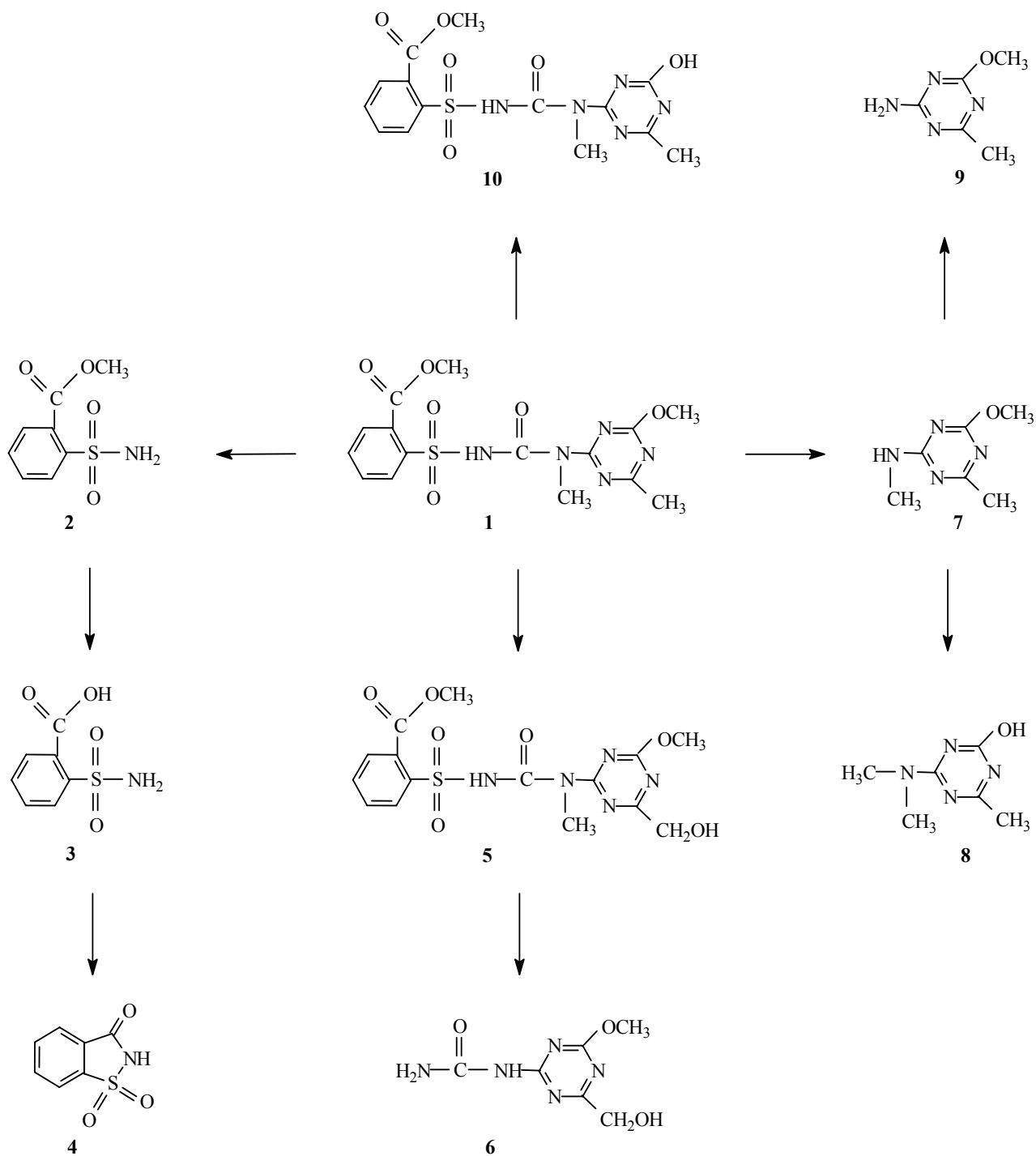


Рис. 9. Механизм деградации трибенурон-метила почвенными микроорганизмами:

**1** – трибенурон-метил; **2** – метил-2-(аминосульфонил)-бензоат;

**3** – 2-(аминосульфонил)-бензойная кислота; **4** – 1,2-бензизотиазол-3(2H)он-1,1-диоксид (сахарин);

**5** – метил-2-[[[(6-оксиметил-4-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)метиламино]карбонил]амино]сульфонил]-бензоат;

**6** – N-[4-метокси-6-(гидроксиметил)-1,3,5-триазин-2-ил]-мочевина; **7** – 4-метокси-6-метил-2-аминометил-1,3,5-триазин;

**8** – 2-гидрокси-4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазин; **9** – 4-метокси-6-метил-2-амино-1,3,5-триазин;

**10** – метил-2-[[[(4-гидрокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)метиламино]карбонил]амино]сульфонил]-бензоат

Одной из ключевых стадий в исследовании механизмов биodeградации гербицидов в почве является пробоподготовка, которая существенным образом зависит от способа и полноты

экстракции остаточных количеств этих соединений и их метаболитов. Проблема состоит в том, что вышеназванные соединения адсорбируются компонентами различных типов почв

по-разному. В связи с этим полнота извлечения остаточных количеств гербицидов и их метаболитов будет сильно зависеть от способа экстракции, состава экстрагента и типа почв.

Существуют следующие способы извлечения загрязняющих веществ из почвы [9]:

- термодесорбция;
- жидкостная экстракция;
- экстракция в микроволновом поле;
- экстракция субкритической водой;
- сверхкритическая флюидная экстракция;
- парофазный анализ.

Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи.

В настоящей работе использован метод жидкостной экстракции метсульфурон-метила, трибенурон-метила и метаболитов их деградации из модельной системы, состоящей из стерильной агродерново-подзолистой почвы и культуры соответствующих микроорганизмов-деструкторов. Причем в качестве экстрагента был выбран метилхлорид, обеспечивший наиболее полное извлечение метсульфурон-метила, трибенурон-метила и их метаболитов.

**Заключение.** Представленные в статье результаты исследований, выполненных в рамках задания «Анализ путей биотрансформации пестицидов группы сульфонилмочевины для разработки технологии ремедиации природных сред» ГПНИ «Фундаментальные основы биотехнологий», свидетельствуют о том, что метод хромато-масс-спектрометрии является исключительно информативным для установления механизмов биотрансформации и биodeградации пестицидов. Выработанные в ходе выполнения исследований подходы легли в основу методик мониторинга данных гербицидов и метаболитов их деградации в объектах окружающей среды, а также будут использованы для создания биопрепаратов, предназначенных для ремедиации природных

сред, загрязненных гербицидами ряда сульфонилмочевины.

### Литература

1. Куликова, Н. А. Гербициды и экологические аспекты их применения: учеб. пособие / Н. А. Куликова, Г. Ф. Лебедева. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. – 152 с.
2. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь: справ. издание / Л. В. Плешко [и др.]. – Минск: ООО «Редакция журнала «Земляробства і ахова раслін», 2011. – 544 с.
3. Action mechanisms of acetolactate synthase-inhibiting herbicides / Q. Zhou [et al.] // *Pesticide Biochem. and Physiol.* – 2007. – Vol. 89. – P. 89–96.
4. Халиков, И. С. Исследование трансформации сульфонилмочевин в природных средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.10 / И.С. Халиков; ВНИХСЗР. – М., 1992. – 28 с.
5. Scientific report on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tribenuron / *EFSA Journal.* – 2005. – Vol. 3. – 52 p.
6. Caselli, M. Light-induced degradation of metsulfuron-methyl in water / M. Caselli // *Chemosphere.* – 2005. – Vol. 59. – P. 1137–1143.
7. Metabolic pathways of agrochemicals: herbicides and plant growth regulators / D. H. Hutson [et al.]; editor-in-chief T. Roberts. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. – 851 p.
8. Stoytcheva, M. Pesticides in the modern world – pesticides use and management / M. Stoytcheva. – Rijeka: InTech, 2011. – 520 p.
9. Другов, Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практ. руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 855 с.

Поступила 27.02.2013

УДК 628.112+574.582

М. А. Сазановец, аспирант (БГТУ);

А. В. Игнатенко, кандидат биологических наук, доцент (БГТУ)

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ НА АДСОРБЦИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

Статья посвящена проблемам сорбционной очистки водных сред, загрязненных ионами тяжелых металлов. Рассмотрено влияние микроорганизмов на сорбционные свойства алюмосиликатных сорбентов. Проведено изучение сорбции ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  бактериальными клетками в свободном состоянии, иммобилизованном на поверхности алюмосиликатного сорбента, а также при образовании биопленок. Показано, что в присутствии иммобилизованных микроорганизмов предельная емкость связывания тяжелых металлов алюмосиликатным сорбентом возрастает. Образование биопленки на поверхности сорбента увеличивает устойчивость микроорганизмов к тяжелым металлам и повышает эффективность их связывания по сравнению с алюмосиликатным сорбентом.

The article is devoted to the problems of waste water clearing from heavy metals. It was examined the influence of microorganisms at adsorption properties of alum silicate adsorbents. It was studied sorption of  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ions with bacteria cells in suspension, immobilized condition on the surface of alum silicate sorbents and in biofilms. It was shown that immobilization of microorganisms increased a total capacity of heavy metals binding by alum silicate sorbent. Biofilms formation increase stability of microorganisms to heavy metals and efficiency of heavy metals catching in comparison with alum silicate sorbents.

**Введение.** Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами является одной из актуальных экологических проблем. В настоящее время для очистки водных сред от тяжелых металлов наиболее широко используется сорбционная очистка на ионообменных смолах, активированных углях, алюмосиликатных сорбентах. Наибольшей эффективностью связывания ионов тяжелых металлов (ТМ) обладают сорбенты с развитой внутренней поверхностью микропор, достигающей  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , и сорбционной емкостью к отдельным ТМ в диапазоне  $100\text{--}580 \text{ мг/г}$  [1, 2].

Одним из недостатков микропористых сорбентов является загрязнение их поверхности органическими, неорганическими загрязнителями, а также микроорганизмами. Быстрое развитие на поверхности сорбентов бактерий и других микроорганизмов приводит к изменению сорбционных свойств таких сорбентов.

**Основная часть.** Цель настоящей работы – анализ связывания бактерий на поверхности алюмосиликатных сорбентов и их влияния на сорбцию тяжелых металлов.

В качестве объекта исследования использовали алюмосиликатный сорбент по ТУ 2163-001-01115840-94 с удельной поверхностью  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ . Сорбент фракционировали с помощью сит, отбирая гранулы размером  $(0,9 \pm 0,1) \text{ мм}$ .

В работе использовали чистые культуры бактерий и грибов из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии: *Bacillus sp.*, *E. coli*, а также выделенные из сточных вод штаммы *Pseudomonas sp.*

Коллекционные культуры бактерий высевали петлей на скошенный питательный агар (ПА) и культивировали в течение 3 сут. Затем смывы культур в питательном бульоне (ПБ) наращивали в течение 2 ч для перевода клеток в экспоненциальную фазу роста. После этого клетки осаждали центрифугированием при 8 тыс. об./мин в течение 10 мин, трижды отмывали от питательной среды в физиологическом растворе (ФР) при тех же условиях центрифугирования.

Оценку концентрации микроорганизмов в водной среде проводили турбидиметрическим методом [3]. Для этого строили калибровочные графики зависимости интенсивности рассеивания света на длине волны  $600 \text{ нм}$  ( $D_{600}$ ) от концентрации клеток в суспензии. Содержание микроорганизмов в водной среде определяли методом культивирования на агаризованных питательных средах по формуле

$$N = \frac{a \cdot 10^f}{V}, \quad (1)$$

где  $a$  – среднее число выросших колоний на чашках;  $f$  – степень разведения суспензии клеток;  $V$  – объем суспензии, нанесенной на поверхность агаризованной среды. Концентрации микроорганизмов в водной среде варьировали в интервале  $10^6\text{--}10^8 \text{ кл/мл}$ .

Содержание ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  в водной среде определяли комплексонометрическим методом по величине оптической плотности комплексов тяжелых металлов с ЭДТА на длинах волн  $370$  и  $750 \text{ нм}$  соответственно. Для этого предварительно строили калибровочные зависимости

между изменением оптической плотности среды от концентрации ионов ТМ на выбранных длинах волн.

Процесс сорбции ТМ изучали в статическом режиме. Стационарную сорбцию ТМ проводили в колбах  $V = 50 \text{ см}^3$ , содержащих 2 г сорбента и  $20 \text{ см}^3$  раствора ТМ соответствующей концентрации. Колбы встряхивали в шейкере в течение 1 ч, отбирая по  $2 \text{ см}^3$  пробы каждые 10 мин, добавляли в них по  $2 \text{ см}^3$  комплексона ЭДТА (1 : 1) и измеряли оптические плотности полученных комплексов тяжелых металлов на соответствующих длинах волн. Величину сорбции ТМ сорбентом определяли по выражению

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрации ТМ;  $V$  – объем раствора;  $m$  – сухая масса сорбента.

Проверяли подчиненность процесса связывания ТМ уравнению изотермы мономолекулярной сорбции Ленгмюра [4]:

$$A = \frac{A_\infty \cdot K \cdot C}{(K \cdot C + 1)}, \quad (3)$$

где  $A_\infty$  – предельная емкость связывания ТМ клетками;  $K$  – константа связывания Ленгмюра;  $C$  – равновесная концентрация ТМ.

Величину  $A_\infty$  находили, преобразуя выражение (3) в обратных координатах  $1/A$  от  $1/C$ .

Связывание микроорганизмов с алюмосиликатным сорбентом регистрировали турбидиметрическим методом по изменению концентрации клеток в водной среде.

Сухую биомассу определяли методом взвешивания на аналитических весах после центрифугирования клеток и их высушивания до постоянной массы при  $105^\circ\text{C}$ .

Для изучения влияния микроорганизмов на сорбционные свойства сорбента через колонку с алюмосиликатными гранулами пропускали отмытые центрифугированием в физиологическом растворе суточные культуры клеток до полного насыщения сорбента. Выход микроорганизмов из колонки регистрировали по изменению оптической плотности проб на длинах волн 280 и 600 нм. Колонки с иммобилизованными на сорбенте клетками бактерий использовали далее для наращивания биопленок. Для этого через колонки пропускали раствор глюкозы ( $10^{-4} \text{ М}$ ) в течение 3 сут.

После адсорбции микроорганизмов на алюмосиликатных гранулах и образования биопленок через полученные образцы сорбентов пропускали растворы солей ТМ при таких же усло-

виях, как и в случае исходного алюмосиликатного сорбента.

Оценку жизнеспособности микроорганизмов в присутствии ТМ проводили редуктазным методом по ГОСТ 23454–79 [5] с помощью редокс-красителя метиленового синего (МС), а также методом диффузии веществ в агар.

Измерение удельной площади поверхности сорбента проводили с помощью связанного красителя МС, измеряя его концентрацию в растворе до и после связывания на длине волны 680 нм.

Зная площадь поверхности, занимаемую молекулой МС, и концентрацию связанного красителя, рассчитывали величину удельной поверхности сорбента, как описано в [6].

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

В работе проведен сравнительный анализ сорбционных свойств алюмосиликатного сорбента до и после иммобилизации микроорганизмов, а также после образования биопленки на его поверхности методом анализа изотерм адсорбции ТМ и определения максимальной сорбционной емкости сорбента и биосорбента.

Вначале определяли величину  $A_\infty$  связывания ТМ алюмосиликатным сорбентом. Время сорбции ТМ выбрано равным 2 ч, так как запись кинетических кривых сорбции показала, что равновесное состояние в анализируемой среде устанавливалось в течение 1–2 ч и далее не изменялось.

Результаты анализа полученных изотерм сорбции ТМ после установления равновесного состояния приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, связывание  $\text{Fe}^{2+}$  хорошо описывается уравнением изотермы мономолекулярной сорбции Ленгмюра. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае  $\text{Cu}^{2+}$ .

Рассчитанные значения величин  $A_\infty$  приведены в таблице.

На втором этапе изучали связывание микроорганизмов с поверхностью алюмосиликатного сорбента (рис. 2).

Анализ максимальной удельной емкости связывания клеток на поверхности сорбента показал (таблица), что она варьирует в диапазоне 0,45–0,75 мг/г для изученных микроорганизмов.

В отличие от алюмосиликатного сорбента изотерма связывания ТМ на иммобилизованных микроорганизмах носит более сложный характер (рис. 3). Выделяется область низких концентраций ТМ, в которой связывание подчиняется уравнению Ленгмюра, и область высоких концентраций, описываемая зависимостью Фрэйдлиха [3]. Это, видимо, связано с проникновением ТМ внутрь клеток и их гибелью.

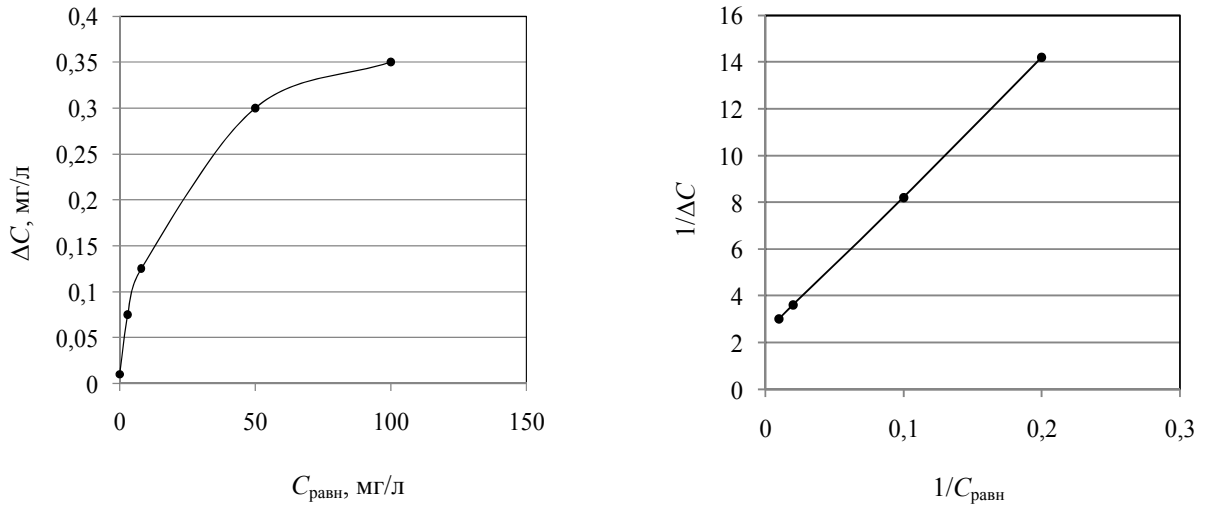


Рис. 1. Изотерма сорбции  $Fe^{2+}$  на алюмосиликатном сорбенте в прямых и обратных координатах

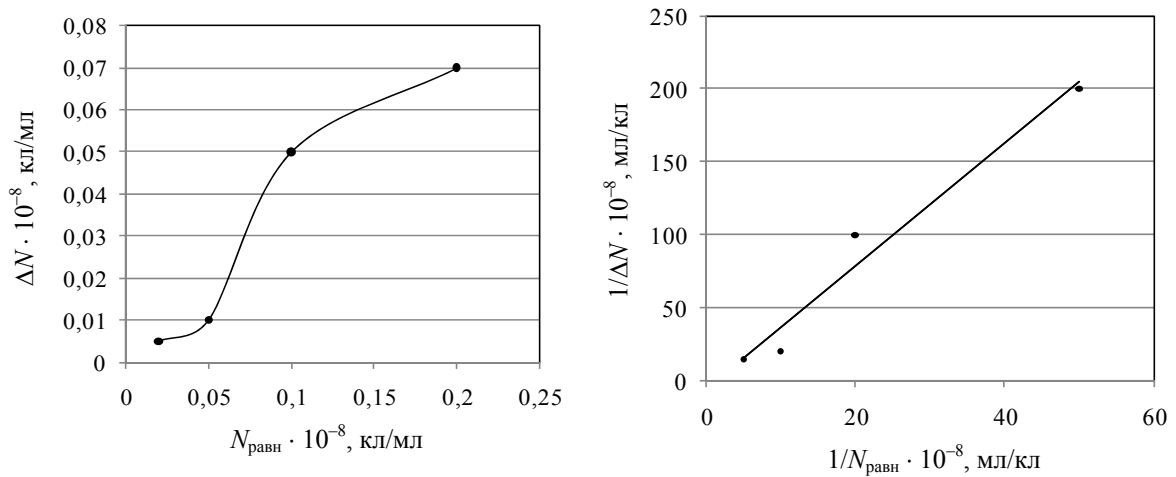


Рис. 2. Изотерма сорбции клеток *E. coli* на алюмосиликатном сорбенте в прямых и обратных координатах

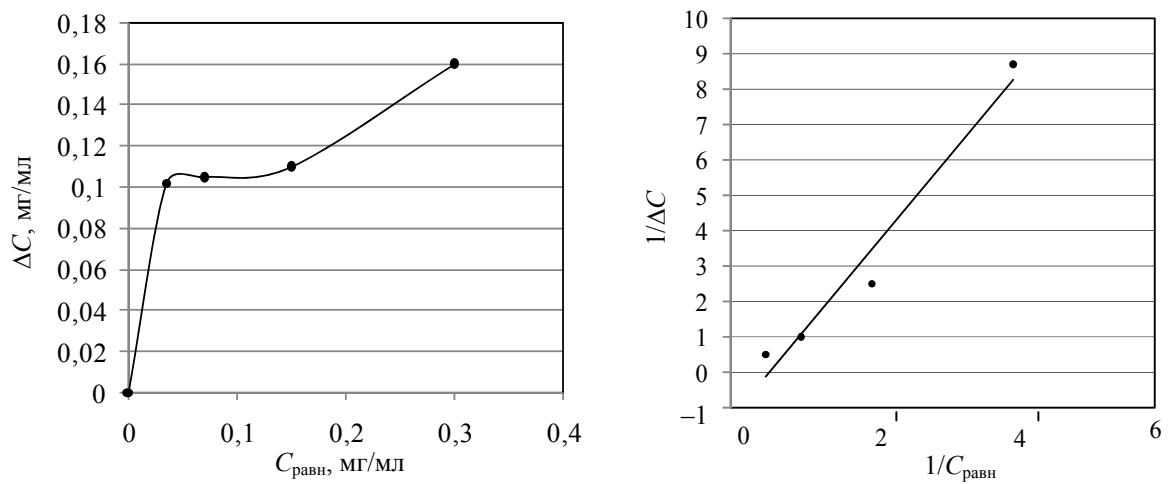


Рис. 3. Изотерма сорбции  $Cu^{2+}$  на суспензии клеток *E. coli* в прямых и обратных координатах

Рассчитанные значения показателей сорбции  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  для алюмосиликатного сорбента и биосорбентов в свободном и иммобилизованном состоянии приведены в таблице. Как из нее видно, сорбционная емкость алюмосиликатного сорбента в присутствии иммобилизованных микроорганизмов *E. coli* увеличивается в 2–3 раза по сравнению с исходным сорбентом.

#### Характеристика сорбционной емкости сорбентов ( $T = 20^{\circ}C$ )

Сорбенты	Сорбируемый объект	Сорбционная емкость, мг/г
Алюмосиликатные гранулы	$Fe^{2+}$	$2,2 \pm 0,1$
Алюмосиликатные гранулы	$Cu^{2+}$	$2,9 \pm 0,4$
Алюмосиликатные гранулы	<i>E. coli</i>	$0,45 \pm 0,05$
Алюмосиликатные гранулы	<i>Pseudomonas sp.</i>	$0,75 \pm 0,10$
Клетки <i>E. coli</i>	$Fe^{2+}$	$3,5 \pm 0,3$
Клетки <i>Pseudomonas sp.</i>	$Fe^{2+}$	$27,6 \pm 0,5$
Алюмосиликатный сорбент с клетками <i>E. coli</i>	$Cu^{2+}$	$6,5 \pm 0,4$
Алюмосиликатный сорбент с биопленкой <i>Pseudomonas sp.</i>	$Fe^{2+}$	$120,1 \pm 0,8$

В реальных условиях микроорганизмы, иммобилизованные на поверхности сорбентов, могут образовывать биопленки. Как указывают данные анализа редуцтазной активности клеток *Bacillus sp.* в суспензии и в биопленке (рис. 4), микроорганизмы в 3–4 раза более устойчивы к ионам меди в составе биопленки, чем в свободном состоянии.

Было проверено также, как влияет образование биопленки на сорбционные свойства алюмосиликатного сорбента (таблица). При сорбции на поверхности сорбента устойчивых к ТМ клеток *Pseudomonas sp.* величина максимальной сорбционной емкости связывания  $Fe^{2+}$  увеличилась на порядок, а при образовании биопленки повышалась в 50–60 раз по сравнению с алюмосиликатным сорбентом.

**Заключение.** Полученные данные показывают, что микроорганизмы хорошо сорбируются на поверхности алюмосиликатного сорбента и образуют биопленки.

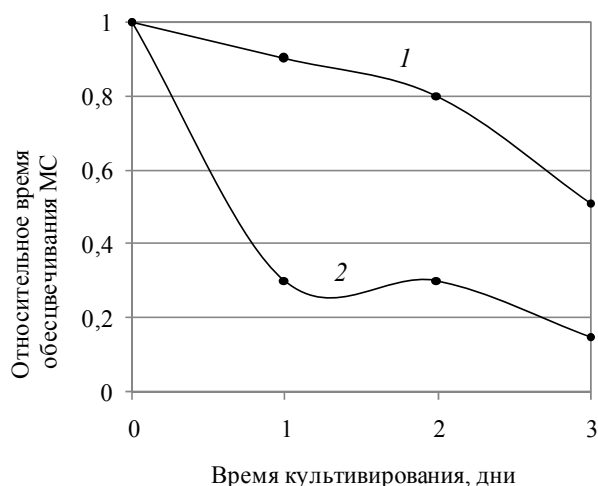


Рис. 4. Редуцтазная активность *Bacillus sp.* в присутствии  $Cu^{2+}$  ( $10^{-3}$  М):  
1 — клетки в ПБ; 2 — клетки в биопленке

Клетки бактерий проявляют повышенную устойчивость к ТМ в иммобилизованном состоянии и сохраняют свою жизнеспособность при более высоких концентрациях по сравнению со свободными микроорганизмами.

Образование биопленки устойчивых к ТМ форм клеток повышает сорбционную емкость связывания ТМ на 1–2 порядка по сравнению с исходным алюмосиликатным сорбентом.

#### Литература

- Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. — Л.: Химия, 1982. — 168 с.
- Илялетдинов, А. Н. Микробиологическая очистка воды от тяжелых металлов / А. Н. Илялетдинов // Водные ресурсы. — 1980. — № 2. — С. 158–169.
- Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.
- Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — 306 с.
- Методы определения ингибирующих веществ: ГОСТ 23454–79. — Введ. 01.01.80. — М.: Стандарты, 1989. — 6 с.
- Савицкая, Т. А. Коллоидная химия: лаб. практикум: в 2 ч. / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. — Минск: БГУ, 2004. — Ч. 1. — 104 с.

Поступила 28.02.2013



УДК 636.087.7

**Е. Ф. Чернявская**, аспирант (БГТУ);  
**Н. А. Белясова**, кандидат биологических наук, доцент (БГТУ);  
**В. А. Прокулевич**, доктор биологических наук, профессор (БГУ)

### ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОБИОТИЧЕСКИ ЦЕННЫХ МОЛОЧНОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ЖКТ ЦЫПЛЯТ

На основании проведенных исследований определены и проанализированы физиолого-биохимические свойства пробиотически ценных молочнокислых бактерий, выделенных из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) цыплят. Выделенные бактерии проверяли на соответствие их свойств требованиям, предъявляемым к пробиотическим препаратам. По результатам проведенного анализа отобраны штаммы молочнокислых бактерий с наибольшим пробиотическим потенциалом.

On the basis of the conducted researches physiological and biochemical properties probiotic valuable lactic bacteria allocated from a gastrointestinal path of chickens are defined and analysed. The allocated bacteria checked on compliance of their properties to the demands made to probiotic preparations. By results of the carried-out analysis strains of lactic bacteria with the greatest probiotic potential are selected.

**Введение.** В настоящее время на многих птицефабриках Беларуси и постсоветского пространства распространены опасные инфекционные заболевания, для борьбы с которыми широко применяется антибиотикотерапия, имеющая ряд серьезных недостатков [1].

Альтернативой антибиотикотерапии в животноводстве является использование пробиотиков, основой которых служат выделенные из здоровых животных бактерии с комплексом ценных свойств. Применение пробиотиков не только обеспечивает лечение серьезных инфекционных заболеваний птицы, но и служит профилактической мерой.

Таким образом, одним из наиболее перспективных направлений биотехнологии является разработка и производство пробиотиков – лечебно-профилактических препаратов и продуктов функционального питания, оказывающих позитивное влияние на здоровье человека и животных.

К пробиотическим препаратам предъявляют ряд требований: непатогенность и нетоксичность; наличие антагонистических свойств по отношению к основным условно-патогенным штаммам бактерий микробиоты ЖКТ, которые могут быть связаны как с образованием молочной кислоты в ходе сбраживания лактозы молочнокислыми бактериями, так и с выделением бактериоцинов; наличие литической активности, антибиотикорезистентности, обусловленной хромосомальными детерминантами, локализованными не в составе мобильных элементов; способность к закреплению, выживанию и размножению в ЖКТ [2].

Молочнокислые бактерии еще со времен работ И. И. Мечникова заслужили репутацию самых востребованных пробиотиков, отличающихся комплексом полезных свойств: хорошей

адгезией к клеткам ворсинок кишечника, способностью продуцировать антимикробные агенты (разнообразные бактериоцины, молочную кислоту), стимуляцией иммунного ответа хозяина. В настоящее время получены и используются на практике пробиотические молочнокислые бактерии широкого спектра видов, преимущественно представители родов *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Lactococcus*, *Enterococcus*. Они находят применение как в профилактике, так и при лечении дисбактериозов, а также гастроэнтеритов человека и животных. В то же время исследования по выделению и совершенствованию новых пробиотических бактерий не прекращаются [3, 4]. Это, с одной стороны, обусловлено возросшей популярностью пробиотиков на фоне проблем, вызванных широкомасштабным использованием антибиотиков в сельском хозяйстве и стремительным накоплением полирезистентных к антибиотикам форм бактерий: в отличие от антибиотиков, пробиотики обеспечивают заместительную терапию и профилактику заболеваний, конкурируя в желудочно-кишечном тракте с патогенной микробиотой. С другой стороны, стало известно, что имеет место специфичность в адгезии определенных бактерий к поверхности клеток ворсинок кишечника определенного хозяина, что обуславливает необходимость поиска наиболее эффективно колонизирующих слизистую ЖКТ того или иного хозяина бактерий.

**Основная часть.** Поскольку целью представленного исследования являлось выделение молочнокислых бактерий (МКБ) из помета цыплят и последующий отбор наиболее перспективных пробиотических штаммов на основе соответствия их физиолого-биохимических свойств требованиям, предъявляемым к пробиотическим препаратам, у выделенных бактерий проверяли

наличие ряда признаков: антагонистических свойств к санитарно-показательным бактериям, литической активности, антибиотикорезистентности и способности развиваться в условиях, близких к условиям ЖКТ кур.

В качестве объекта исследования выступали молочнокислые бактерии, выделенные из помета цыплят Смолевичской птицефабрики, предмета – их физиолого-биохимические свойства.

Для выделения пробиотически ценных молочнокислых бактерий осуществлено инкубирование проб помета в различных селективных условиях (рис. 1).

Среди 134 выделенных штаммов к молочнокислым бактериям отнесены 50 штаммов. Они проверены на соответствие их физиолого-биохимических свойств требованиям, предъявляемым к пробиотическим бактериям.

Наличие литической активности позволит пробиотическим бактериям принимать участие в расщеплении макромолекул на мономеры, тем самым повышая доступность этих веществ организму-хозяину.

Определение литической активности осуществляли с помощью общеупотребимых методов [5]. По результатам определения литической активности установлено, что 28 из 50 МКБ обладают протеолитической активностью (56%), 5 – амилोलитической (10%), и только лишь 1 штамм МКБ обладает и протеолитической и амилолитической активностями. Молочнокислых бактерий, обладающих целлюлолитической активностью, не выявлено.

Важным свойством анализируемых молочнокислых бактерий является антибиоти-

корезистентность. На сегодняшний день на птицефабриках для профилактики и лечения бактериальных инфекций используют определенные схемы антибиотикотерапии, которые включают в себя применение таких препаратов, как линкомицин, энрофлоксацин, доксициклин, колистин, оксипиллин, тилозин, тетрациклин и др. Наличие у пробиотических МКБ устойчивости к названным антибиотикам позволит им развиваться в ЖКТ кур на фоне антибиотикотерапии.

Антибиотикорезистентность определяли диск-диффузионным методом [6]. На рис. 2 представлены полученные результаты. Черным цветом на диаграмме отмечено процентное содержание МКБ, устойчивых к тем антибиотикам, которые на сегодняшний день используются на птицефабрике, иначе говоря, данные бактерии будут сохранять жизнеспособность при обработке птиц отмеченными препаратами.

С другой стороны, значительное относительное содержание МКБ, устойчивых к применяемым антибиотикам, свидетельствует о широком распространении резистентности к этим препаратам и, следовательно, об изначальной неэффективности применения подобной схемы антибиотикотерапии. Исключение составляет лишь энрофлоксацин (только 4% устойчивых бактерий), который стали применять на птицефабрике недавно. Следует иметь в виду, что МКБ более чувствительны к различным химическим агентам, в том числе антибиотикам, чем прочие представители микробиоты ЖКТ.

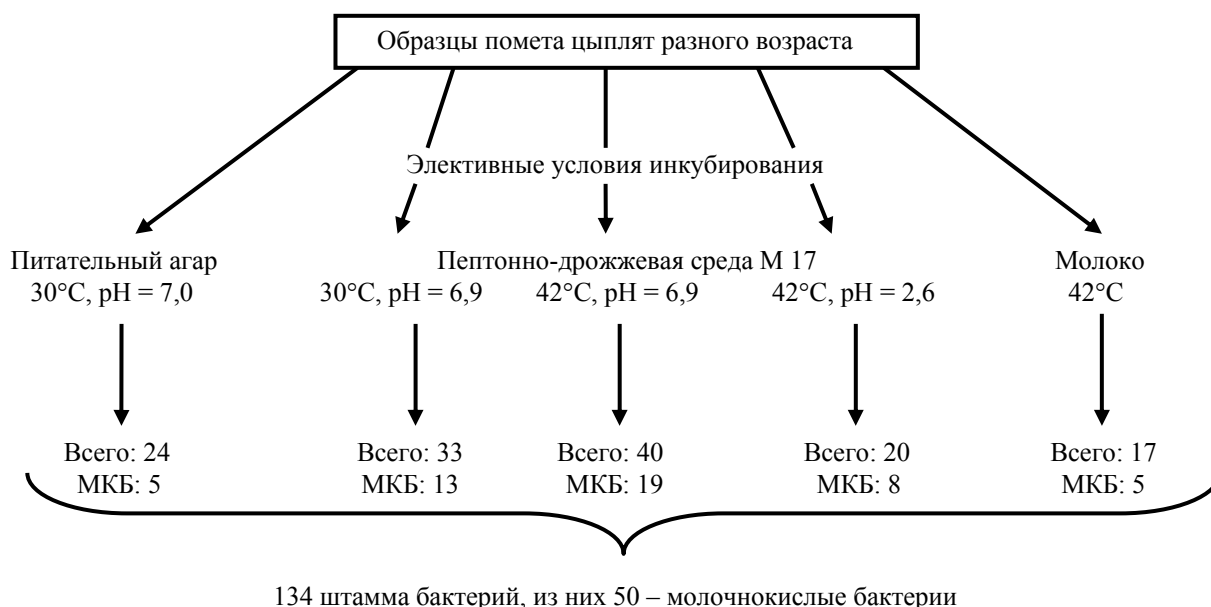


Рис. 1. Элективные условия инкубирования, использованные для выделения различных типов бактерий из помета цыплят

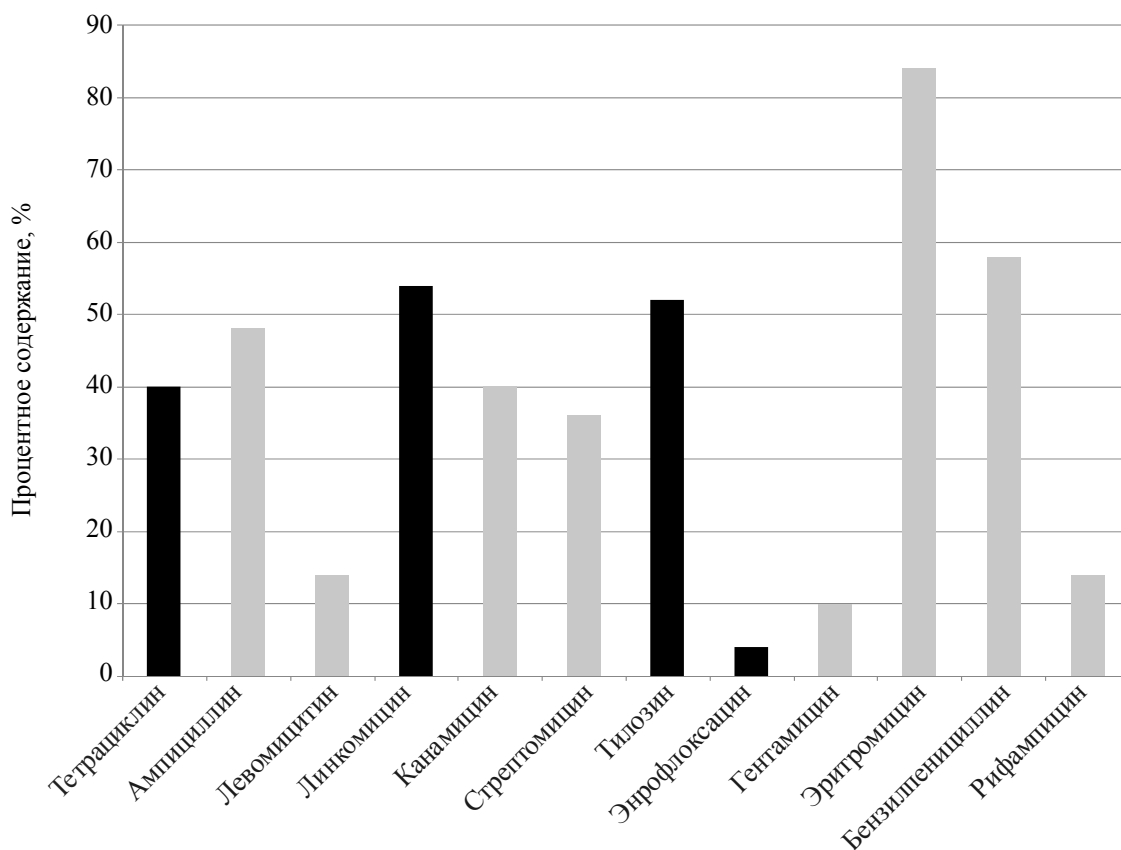


Рис. 2. Антибиотикорезистентность выделенных МКБ

Помимо этого, как видно из диаграммы, выделенные МКБ характеризуются устойчивостью минимум к 5 антибиотикам, среди которых присутствуют эритромицин и бензилпенициллин. При этом два последних антибиотика уже достаточно давно не применяют на птицефабриках.

Возможным объяснением этого обстоятельства служит то, что цыплята после вылупления быстро заселяют свой изначально стерильный ЖКТ путем склеивания помета взрослых птиц, который содержит микробиоту, устойчивую к антибиотикам, применявшимся ранее. Таким образом, устойчивость к антибиотикам сохраняется в популяциях кишечной микробиоты цыплят очень долго, даже после исключения антибиотика из программы терапии.

Одним из важнейших свойств пробиотических бактерий является их способность развиваться в условиях ЖКТ хозяина: устойчивость к низким значениям pH, содержанию в среде фенола и высокой концентрации NaCl.

Молочнокислые бактерии, являясь acidофилами, легко переносят высокую кислотность ЖКТ птиц. Данные по способности бактерий развиваться в присутствии фенола и NaCl представлены в табл. 1.

Как видно, значительная часть молочнокислых бактерий проявляет устойчивость к содержанию фенола и NaCl в среде, что свидетельствует

о том, что они хорошо переносят условия обитания в ЖКТ цыплят и кур.

Таблица 1

**Устойчивость бактерий к фенолу и NaCl**

Общее количество штаммов, сквашивающих молоко	Устойчивых к 0,2%-му фенолу	Устойчивых к 4%-му NaCl
50	42 (84%)	23 (46%)

Антагонистические свойства исследуемых бактерий определяли по отношению к санитарно-показательным бактериям *Salmonella typhimurium* TA 100 и *Staphylococcus aureus* 25922.

В ходе определения антагонистических свойств исследуемых штаммов мы столкнулись с проблемой слабой выраженности этих свойств. Для регистрации даже незначительной антагонистической активности разработан новый метод определения антагонистических свойств, который позволил дополнительно выявить антагонизм у 10 штаммов МКБ (20% от общего числа проанализированных штаммов), антагонистические свойства которых не регистрировались традиционными методами. Метод основан на применении стерильных микропористых мембран. На поверхность мембран наносили суспензии

бактерий антагонистов и инкубировали посе-  
вы. После удаления мембран на газоне тест-  
бактерий обнаруживали зоны ингибирования  
роста (рис. 3).

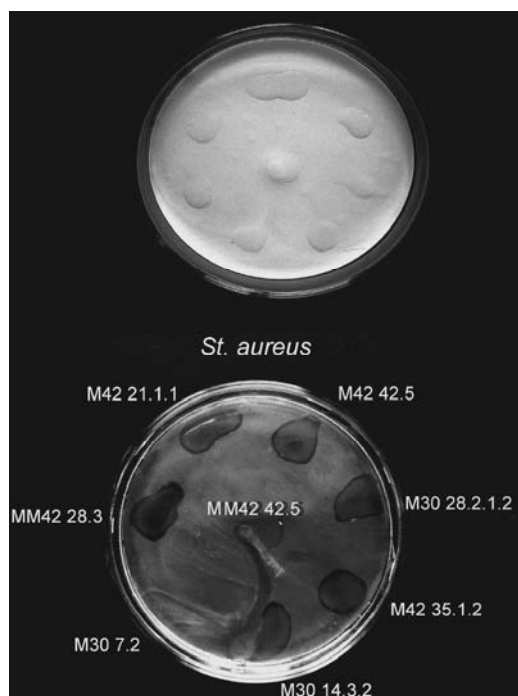


Рис. 3. Антагонистические свойства  
молочнокислых бактерий по отношению  
к тест-культуре *St. aureus* 25922  
в разработанном методе:  
сверху – аликвоты культуральной жидкости  
антагонистов на поверхности бактериального фильтра;  
снизу – зоны ингибирования роста тест-бактерий

В табл. 2 представлены результаты опреде-  
ления антагонистических свойств исследуемых  
молочнокислых бактерий.

Таблица 2  
Антагонистические свойства МКБ

Общее количе- ство штаммов, сбраживающих молоко	Проявляют антагонизм по отношению к тест-бактериям		
	<i>S. typhi- murium</i> ТА 100	<i>St.</i> <i>aureus</i> 25922	<i>S. typhimurium</i> ТА 100 + <i>St.</i> <i>aureus</i> 25922
50	33 (66%)	33 (66%)	29 (58%)

Как видно из табл. 2, значительное количе-  
ство молочнокислых бактерий проявляют анта-  
гонистические свойства по отношению к сани-

тарно-показательным тест-бактериям и поэто-  
му могут служить основой для создания проби-  
отического препарата.

Антагонистические свойства бактерий мы  
рассматриваем как самое важное свойство про-  
биотических штаммов и поэтому при отборе  
пробиотически ценных штаммов ориентирова-  
лись в основном на них.

**Заключение.** По результатам проведенных  
исследований и анализа физиолого-биохими-  
ческих свойств выделенных молочнокислых  
бактерий среди 50 штаммов отобраны два, кото-  
рые отнесены к роду *Enterococcus* на основании  
анализа последовательностей гена 16S РНК. Оба  
штамма обладают антагонистической активно-  
стью по отношению к санитарно-показательным  
бактериям *Salmonella typhimurium* ТА 100 и *Sta-  
phylococcus aureus* 25922, протеолитической  
активностью, устойчивы к антибиотикам,  
применяемым на птицефабриках. Кроме того,  
*E. Faecalis* способен развиваться в присутствии  
фенола и значительной концентрации NaCl.

### Литература

1. Научные основы применения пробиоти-  
ков в птицеводстве: монография / Г. А. Нозд-  
рин [и др.]. – Новосибирск: Новосиб. гос. аграр.  
ун-т, 2005. – 224 с.
2. Бондаренко, В. М. Поликомпонентные  
пробиотики: механизм действия и терапевти-  
ческий эффект при дисбиозах кишечника /  
В. М. Бондаренко // Фарматека. – 2005. – № 20  
(115). – С. 46–54.
3. Fuller, R. Probiotics in man and animals /  
R. Fuller // J. Appl. Bacteriol. – 1989. – Vol. 66. –  
P. 365–378
4. Dessalegn, A. Evaluation of the probiotic  
properties and antibiotic resistance of lactic acid  
bacteria isolated from awaze, qotchqotca and tef  
dough, traditional Ethiopian fermented foods /  
A. Dessalegn, M. Ashenafi // Internet J. of Food  
Safety. – 2010. – Vol. 12. – P. 187–191.
5. Методы общей бактериологии в 3 т. / под  
ред. Ф. Герхардта [и др.] – М.: Мир, 1983. –  
Т. 1. – 536 с.
6. Определение чувствительности микроор-  
ганизмов к антибактериальным препаратам:  
МУК 4.2.1890004 / Н. А. Семина [и др.] // Кли-  
н. микробиол. антимикроб. химиотер. – 2004. – № 4. –  
С. 306–359.

Поступила 28.02.2013

УДК 637.06

**С. С. Ветохин**, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**И. В. Подорожня**, магистр технических наук, аспирант (БГТУ)

### ПРИМЕНЕНИЕ КРИОСКОПИИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ МОЛОКА АММИАКОМ

В статье приведены результаты исследований температуры замерзания и титруемой кислотности принудительно фальсифицированного аммиаком молока. Для исследований использовали образцы стерилизованного молока. Подробно рассмотрены условия получения молока с повышенным уровнем общей кислотности для воссоздания реальной природы изучаемых явлений. Проанализирован процесс сбраживания стерилизованного молока. Описаны буферные свойства молока. Большое внимание уделено описанию и обсуждению происходящих процессов при внесении добавки водного раствора аммиака.

The results of freezing points and apparent acidities of adulterated milk by ammonia measurement are summarize in the article. We used for these research sterilized milk. To reconstruct the origin of the phenomena the conditions of high acidity milk production are considered in details. The process of natural souring of sterilized milk is analyzed. Buffer properties of milk are described. Much attention is paid to the description and discussion of occurring processes in milk, which are initiated by water solution of ammonia introduction.

**Введение.** Одним из наиболее часто фальсифицируемых продуктов из-за своей исключительной пищевой ценности и распространенности является молоко. Чаще всего фальсификацию натурального молока осуществляют путем добавления воды, обезжиренного молока, нейтрализующих веществ, подсыпания сливок [1]. В качестве веществ, нейтрализующих избыточную кислотность, применяют соду и аммиак.

Фальсифицированное аммиаком молоко имеет мыльный привкус, быстро портится из-за гнилостной микрофлоры, беспрепятственно развивающейся в молоке при отсутствии молочнокислой среды, и становится непригодным для переработки в молочные продукты. Наличие аммиака и иных нейтрализующих веществ определяют при приемке молока при подозрении на их присутствие [2].

Сырое молоко при внесении нейтрализующих веществ в небольших количествах способно поддерживать некоторое время постоянную величину активной кислотности при медленном нарастании титруемой кислотности. Это объясняется тем, что молоко представляет собой буферную систему, характеризующуюся способностью поддерживать постоянную величину рН. Буферные системы в биологических жидкостях, к которым принадлежит молоко, играют большую роль в защите живых организмов от резких изменений рН, которые могут привести к их гибели или создать для них неблагоприятные условия [3].

Буферные свойства молока зависят от наличия в нем, в первую очередь, белков, гидрофосфатов, цитратов и двуокиси углерода. Этим объясняется то, что при повышении титруемой

кислотности с развитием молочнокислой микрофлоры величина рН некоторое время остается без изменения.

Белки молока обладают буферными свойствами благодаря карбоксильным и аминным группам. Накапливающаяся при скисании молочная кислота вступает в реакцию с аминными группами белков, а добавляемая щелочь – с карбоксильными. Диссоциация белков незначительна, поэтому концентрация ионов водорода остается неизменной, а титруемая кислотность повышается, так как при ее определении в реакцию со щелочью вступают активные и связанные ионы водорода. Изменение рН при накоплении молочной кислоты в молоке произойдет только тогда, когда будут использованы все аминные группы белков [3].

Буферные свойства фосфорнокислых солей проявляются постепенным переходом двузамещенных фосфатов в однозамещенные с ростом концентрации кислоты, а так как анион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  слабо диссоциирует, то этот процесс практически не изменяет рН среды, хотя титруемая кислотность будет возрастать. И рН не будет повышаться до тех пор, пока двузамещенные фосфаты не перейдут в однозамещенные. Аналогичными буферными свойствами обладают бикарбонаты и цитраты молока.

Буферная способность характеризуется буферной емкостью – количеством 0,1 н. раствора кислоты или щелочи, которое необходимо прибавить, чтобы изменить величину рН на единицу. Буферная емкость молока по кислоте при рН 4,5–5,5 составляет 2,34–2,70 мл, по щелочи – 1,2–1,4 мл, т. е. по отношению к кислоте молоко обладает значительно большей буферной емкостью, чем по отношению к щелочи [3].

В настоящее время кислотность молочного сырья контролируется при закупках. Однако данных по влиянию фальсифицирующих добавок на температуру замерзания некондиционного молока недостаточно. Поэтому целью нашей работы было изучение свойств фальсифицированного молока в реальных условиях хранения, а также изучение возможности применения криоскопического метода, весьма чувствительного к различным добавкам (внесение в молоко 1% воды повышает среднюю температуру замерзания молока на 0,006°C, что уверенно обнаруживается современными средствами измерений [4] для контроля качества сырого молока).

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны образцы молока стерилизованного 1,5%-ной жирности двух отечественных производителей в потребительской таре объемом 1 л. Выбор стерилизованного молока обусловлен медленными изменениями его физико-химических параметров на начальных этапах скисания, что было описано нами в работах [5, 6], и в течение рабочего дня.

Вскрытое молоко хранили в потребительской упаковке двое суток при комнатной температуре для осеменения его естественно присутствующими в воздухе помещения микроорганизмами. В их отсутствии стерилизованное молоко прогоркает, а молочная кислота практически не образуется. Затем закрывали упаковку и продолжали хранить при комнатной температуре до заведомого превышения предельно допустимого уровня титруемой кислотности (19°Т) [7, 8].

Измерения температуры замерзания вели на миллиосмометре-криоскопе термоэлектрическом МТ-5-01 (Санкт-Петербург). Точность измерения составляла  $\pm 0,004^\circ\text{C}$  при определении температуры замерзания и  $\pm 0,5^\circ\text{T}$  при измерении титруемой кислотности. В таблице приведены средние арифметические значения 2–5 параллельных определений данных показателей, а также условия проведения эксперимента.

#### Условия проведения эксперимента и полученные средние значения контролируемых параметров

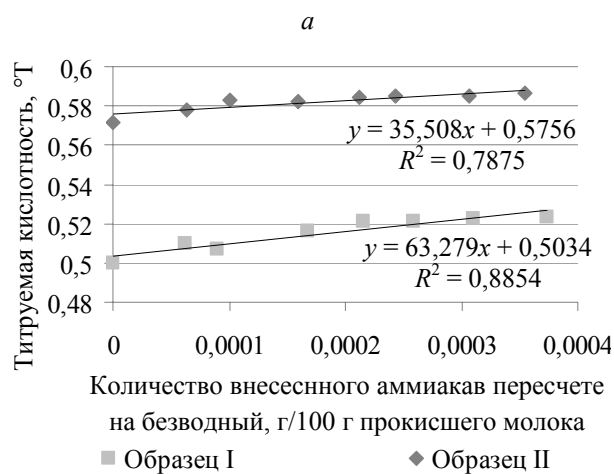
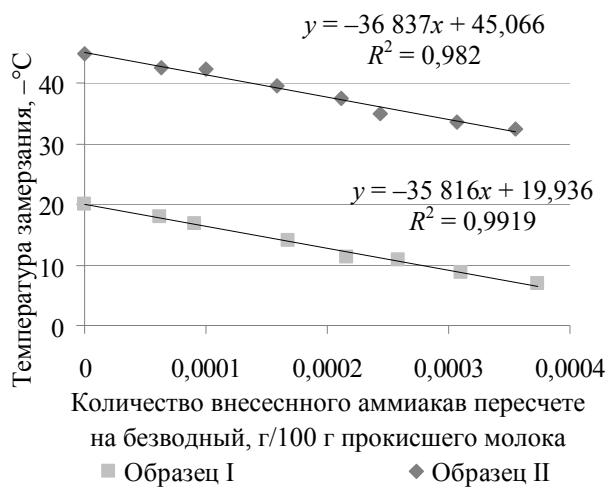
Условия проведения эксперимента	Номер образца	
	I	II
Хранение закрытых образцов, сутки	9	23
Титруемая кислотность, °Т	20	45
Температура замерзания, °С	-0,500	-0,572

Из подготовленных образцов после тщательного перемешивания отбирали по 7 стограммовых проб. Их принудительную фальсификацию для понижения титруемой кислотности

проводили путем введения 5%-ного водного раствора аммиака в количестве от 0,1 до 0,7 г. Точность весовых измерений была не хуже 1 мг. Полученные раскисленные пробы энергично встряхивали в закрытых колбах и оставляли в покое не менее чем на 15 мин. Оставшееся молоко использовали для контроля.

Стоит отметить отсутствие характерного запаха аммиака у подготовленных проб.

Результаты исследования полученных проб, иллюстрируемые рисунком, показывают наличие тенденции понижения температуры замерзания и титруемой кислотности смеси с ростом концентрации аммиака.



Зависимость титруемой кислотности (а) и температуры замерзания (б) сквашенного молока от количества внесенного, в пересчете на безводный, аммиака

При этом наблюдался явно выраженный линейный характер зависимостей измеряемых параметров от концентрации для продуктов обоих предприятий-изготовителей.

Очевидно, буферные свойства скисшего молока проявляются довольно слабо, поскольку

линейный характер зависимостей сохраняется вплоть до нулевой концентрации добавки, а достаточный маскирующий эффект наблюдается уже при внесении 20 мг аммиака на 100 г исходного продукта.

Необходимо отметить, что при внесении в молоко водных растворов происходит также понижение его плотности, жирности, сухого остатка, сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) [2, 3]. Кроме того, вносимая с раствором вода сама является фальсификатором. Однако в нашем случае вследствие различных механизмов взаимодействия с молоком воды и аммиака их влияние в некоторой степени компенсируется. Следовательно, применение очень сильно разбавленных растворов будет обнаруживаться как обводнение, а установление добавок аммиака будет замаскировано.

Таким образом, полученные данные отражают скомпенсированный компонентами добавки эффект.

Механизм прокисания стерилизованного молока и его взаимодействия с водным раствором аммиака включает следующие процессы:

1) накопление в процессе брожения молочной кислоты, которая, в свою очередь, способствует протеканию реакций с гидрофосфатами и белками, растворяет коллоидный фосфат кальция и вследствие этого повышает содержание титруемых гидрофосфатов [3];

2) под воздействием молочной кислоты происходит кислотная коагуляция белков молока, что, вероятно, является причиной отсутствия буферной емкости по щелочи;

3) вступление в реакцию нейтрализации водного раствора аммиака и образовавшейся в результате брожения молочной и других летучих кислот;

4) очевидное появление в пробах дополнительной воды, вносимой вместе с растворами и образующейся при реакции нейтрализации;

5) компенсация влияния на уровень титруемой кислотности и температуры замерзания дополнительной воды и аммиака.

**Заключение.** Предпринята попытка воссоздания условий прокисания стерилизованного молока, хранящегося в открытом виде у конечного потребителя, с последующим изучением влияния добавки водного раствора аммиака на температуру замерзания и титруемую кислотность продукта.

Установлена линейная зависимость титруемой кислотности и температуры замерзания стерилизованного молока от концентрации в нем добавленного аммиака.

У стерилизованного прокисшего молока отсутствуют буферные свойства по щелочи.

Криоскопический метод перспективен при обнаружении фальсификации молока аммиаком и позволяет проводить контроль в 3–5 раз быстрее, чем позволяет классический метод титруемой кислотности.

### Литература

1. Дмитриченко, М. И. Экспертиза качества и обнаружение фальсификации продовольственных товаров / М. И. Дмитриченко. – СПб.: Питер, 2003. – С. 94–99.
2. Шалыгина, А. М. Общая технология молока и молочных продуктов / А. М. Шалыгина, Л. В. Калинина. – М.: КолосС, 2004. – С. 36–43.
3. Твердохлеб, Г. В. Химия и физика молока и молочных продуктов / Г. В. Твердохлеб, Р. И. Раманаскас. – М.: ДеЛи принт, 2006. – С. 229–265.
4. Богатова, О. В. Химия и физика молока / О. В. Богатова, Н. Г. Догарева. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – С. 65–73.
5. Подорожня, И. В. Криоскопия как метод контроля питьевого молока / И. В. Подорожня // Научные стремления – 2011: сб. материалов II Междунар. науч.-практ. молодежной конф., Минск, 14–18 нояб. 2011 г.: в 2 т. – Минск: Белорусская наука, 2011. – Т. 1. – С. 94–97.
6. Ветохин, С. С. Сравнение эффективности применения титруемой кислотности и температуры замерзания для контроля качества кисломолочных продуктов / С. С. Ветохин, И. В. Подорожня // Инновационные технологии в пищевой промышленности: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 3–4 окт. 2012 г. / РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»; редкол.: В. Г. Гусаков [и др.]. – Минск, 2012. – С. 309–312.
7. Молоко и молочные продукты. Общие методы анализа: сб. стандартов / Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь. – Минск: БелГИСС, 2007. – С. 22–29.
8. Молоко питьевое. Общие технические условия: СТБ 1746–2007. – Введ. 01.10.07. – Минск: Госстандарт, 2012. – 11 с.

*Поступила 28.02.2013*

УДК 628.355

**И. П. Лемзикова**, аспирант; **Р. М. Маркевич**, кандидат химических наук, доцент**ПОТРЕБЛЕНИЕ ФОСФАТОВ ИЗ СРЕДЫ БАКТЕРИЯМИ АКТИВНОГО ИЛА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ АЭРАЦИИ**

Для бактерий, выделенных из активного ила, оценена способность к потреблению фосфатов из среды. Отобран изолят, который характеризовался самым высоким уровнем накопления фосфора в клетках. Показано, что наиболее эффективное потребление фосфатов из среды в расчете на единицу биомассы происходит при инкубировании бактерий поочередно в аэробных условиях, в условиях без аэрации и с последующей аэрацией. Изучено влияние длительности стадии инкубирования без аэрации на потребление фосфатов.

The ability to consume phosphates from the medium has been assessed for bacteria isolated from activated sludge. There was selected an isolate, which cells has the highest level of phosphorus accumulation. It is shown that the most efficient consumption of phosphates from the medium per biomass unit is reached while incubating bacteria alternately under aerobic conditions and the conditions without aeration followed by the aerobiosis. The effect of the duration of the incubation stage without aeration on phosphates consumption has been studied.

**Введение.** В связи с возрастанием содержания в городских сточных водах соединений азота и фосфора и обострением проблемы эвтрофикации водоемов произошла смена приоритетов в подходе к очистке сточных вод. В настоящее время основным видом загрязнений, подлежащих удалению, считаются биогенные элементы – азот и фосфор. Разработано большое количество технологических схем для удаления азота и фосфора, основанных на чередовании зон с разным уровнем аэрации (аэробных, анаэробных, анаэробных). Существование различных модификаций этих схем обусловлено проблематичностью обеспечения условий для совместной эффективной очистки сточных вод от азота и фосфора.

Проблемой является создание зоны строгого анаэробноаэробия из-за неблагоприятных отношений  $N_{\text{общ}}/\text{БПК}$  и  $P/\text{БПК}$ , предлагаются варианты схем без предварительного первичного отстаивания, с ацидификацией осадка в первичных отстойниках, с размещением загрузки в анаэробной зоне для удержания микроорганизмов, осуществляющих брожение. Для эффективного удаления фосфора необходимо увеличение отведения избыточного ила, в то время как для обеспечения нитрификации возраст ила должен быть не менее 5 суток. В активном иле содержатся не только аэробные и анаэробные бактерии, но и представители аэробной микрофауны, для которых длительное пребывание без кислорода является губительным.

Оптимальные условия для развития фосфораккумулялирующих бактерий в активном иле не установлены. Имеются несистематизированные данные о влиянии pH, некоторых компонентов среды на поглощение фосфатов бактериями. Так, было установлено, что накопление волютина клетками активного ила усиливается

при подщелачивании кислых сточных вод, на некоторых этапах очистки сточных вод наблюдалось повышение количества клеток с волютином в микроаэрофильных условиях [1]. Отдельным видам бактерий, в частности *Brevibacterium casei*, для удаления фосфатов из среды необходимо присутствие ионов  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  и  $\alpha$ -кетоглутарата [2].

Цель нашей работы заключалась в изучении потребления фосфатов из среды при различных условиях аэрации бактериями, выделенными из активного ила очистных сооружений. При инкубировании бактерий менялся порядок чередования аэробных условий и условий без аэрации, а также продолжительность стадии без аэрации.

**Основная часть.** Для выделения чистых культур бактерий, способных к накоплению фосфора, использовали иловую смесь из аэротенков очистных сооружений городов: Минск, Могилев, Бобруйск, Малорита, Постава, Кленовичи, Боровка и др. С целью гомогенизации иловой смеси проводили ультразвуковую обработку при частоте 22 кГц в течение 30 с.

Первичное установление фосфораккумулялирующей способности бактерий, выделенных из активного ила, осуществляли окрашиванием гранул волютина в клетках метиленовым синим по Леффлеру с последующим микроскопированием препаратов. Цитоплазма окрашивалась в голубой цвет, а зерна волютина приобретали фиолетово-красное окрашивание.

Для отбора изолятов с наиболее выраженной способностью к накоплению фосфора инкубировали суточную культуру в питательном бульоне, чередуя условия аэрации: аэробноаэробно, анаэробноаэробно. По разности содержания фосфатов в исходной среде и после каждой стадии инкубирования рассчитывали количество поглощенного



фосфора на единицу сухой биомассы. Для дальнейших исследований выбраны изоляты II и IV, которые характеризовались самым высоким уровнем накопления фосфора в клетках.

Изучение потребления фосфора выделенными бактериями проводили в соответствии с приведенной схемой (рис. 1). В питательный бульон вносили суточную культуру бактерий и проводили инкубацию в шейкере-инкубаторе ES-20 (200 об./мин). В первой серии экспериментов при инкубировании чередовали условия аэрации (аэробная стадия, стадия без аэрации, аэробная стадия, длительность инкубирования на каждой стадии составляла 2 ч), во второй серии инкубирование начинали со стадии без аэрации и меняли продолжительность этой стадии (1, 2 или 3 ч). После каждой стадии инкубирования бактериальную массу отделяли центрифугированием при 8000 об./мин в течение 20 мин. Осадок высушивали при температуре 105°C и взвешивали. В супернатанте устанавливали содержание фосфора фосфатного колориметрическим методом. К 1 см<sup>3</sup> исследуемого раствора добавляли 1 см<sup>3</sup> смешанного реактива (10 см<sup>3</sup> 2,5%-ного раствора молибдата аммония, 10 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты и 30 см<sup>3</sup> 2 н. серной кислоты). Пробы выдерживали 1 ч в термостате при температуре 37°C, а затем с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3 определяли экстинкцию при длине волны 820 нм. По калибровочному графику определяли концентрацию фосфора фосфатного.

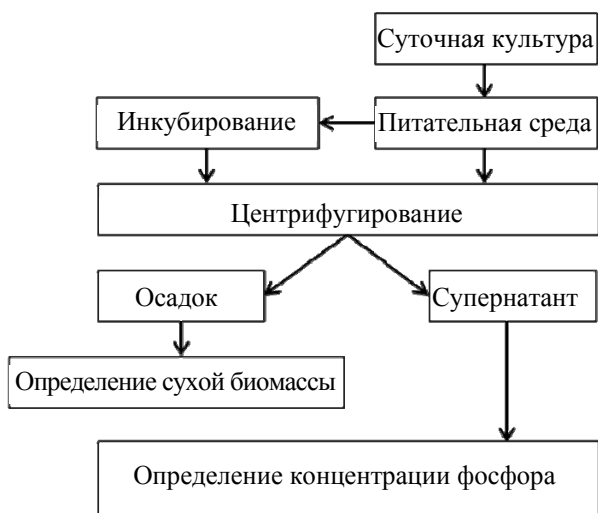


Рис. 1. Схема изучения влияния условий аэрации на способность бактерий к поглощению фосфора фосфатного из среды

По разности концентрации фосфора фосфатного в питательной среде до и после каждой стадии инкубирования оценивали количество потребленного фосфора фосфатного. Рассчитывали

значение поглощенного фосфора на единицу биомассы.

При инкубировании обоих изолятов в условиях аэрации на первой стадии наблюдалось уменьшение содержания фосфора фосфатного в среде и возрастание концентрации фосфора в биомассе (рис. 2, 3). На последующей стадии инкубирования в отсутствии аэрации для изолята II фиксировалась такая же картина, в то время как в случае изолята IV происходило увеличение содержания фосфора фосфатного в среде за счет снижения его содержания в биомассе.

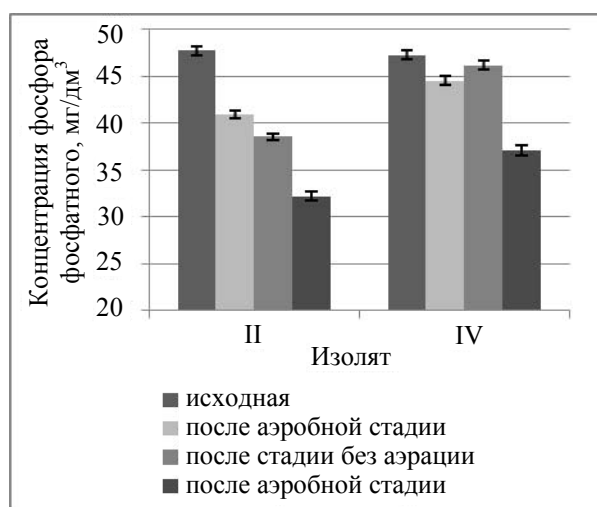


Рис. 2. Изменение концентрации фосфора фосфатного в среде при инкубировании бактерий в разных условиях аэрации

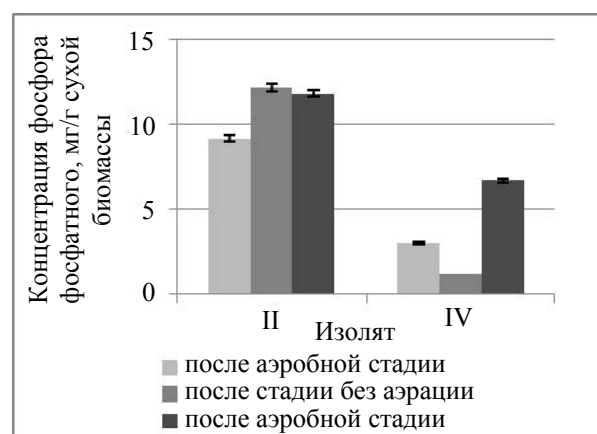


Рис. 3. Количество потребленного фосфора фосфатного на единицу биомассы при инкубировании бактерий в разных условиях аэрации

На последующей аэробной стадии в обоих вариантах концентрация фосфора фосфатного в среде снова уменьшалась, и возрастало его содержание в биомассе бактерий. В целом, количество потребленного из среды и накопленного в биомассе изолята II фосфора фосфатного

оказалось примерно в 2 раза выше, чем для изолята IV, поэтому для дальнейших исследований использовали изолят II.

Во второй серии экспериментов инкубирование бактерий начинали со стадии без аэрации, меняя длительность этой стадии. Такое инкубирование привело к незначительному снижению концентрации фосфора фосфатного в среде (рис. 4). Следует отметить, что во время последующей аэробной стадии также не наблюдалось существенного потребления фосфора фосфатного клетками бактерий. Различий в изменении содержания фосфора фосфатного в среде в зависимости от длительности инкубирования без аэрации не выявлено.

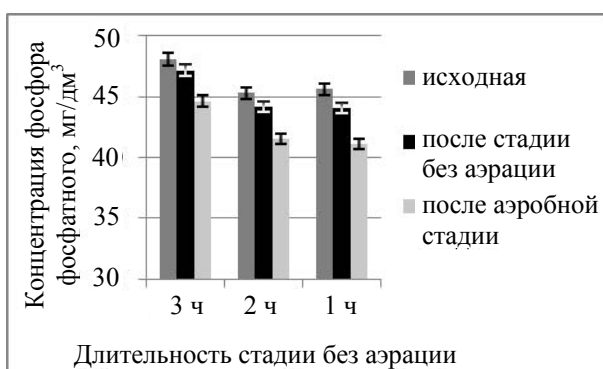


Рис. 4. Изменение концентрации фосфора фосфатного в среде при разной длительности инкубирования бактерий без аэрации

В пересчете на единицу биомассы бактерий количество фосфора фосфатного несколько возросло после стадии инкубирования в условиях аэрации и составило 3,0–3,3 мг/г сухой биомассы (рис. 5). Следует отметить, что потребление фосфора фосфатного из среды бактериями во время стадии без аэрации и последующей аэробной стадии не зависит от длительности первой стадии. Это может быть свидетельством того, что снижение потребления фосфора не связано с гибелью клеток в отсутствие аэрации. Дополнительным подтверждением жизнеспособности клеток является потребление ими фосфора фосфатного и прирост биомассы при последующем аэрировании.

Вместе с тем, потребление фосфора фосфатного из среды и накопление его в биомассе происходило значительно интенсивнее, когда инкубирование бактерий начинали со стадии аэрации. Концентрация фосфора в биомассе бактерий в этом случае достигала 12–13 мг/г сухой биомассы (рис. 3).

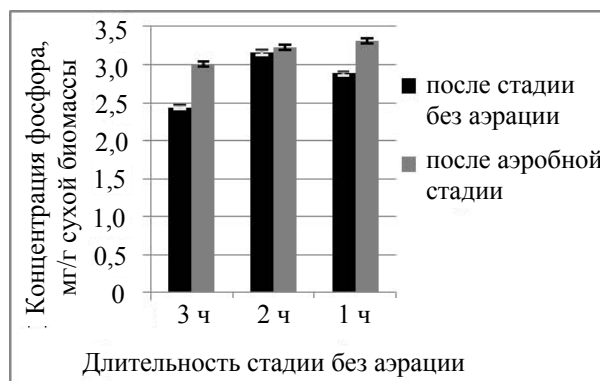


Рис. 5. Количество потребленного фосфора фосфатного на единицу биомассы при разной длительности инкубирования бактерий без аэрации

**Заключение.** При инкубировании в разных условиях аэрации бактерий, выделенных из активного ила и показавших способность к накоплению фосфора фосфатного, мы не наблюдали закономерностей, на которых основана биологическая очистка сточных вод от фосфора. В соответствии с биохимической моделью этого процесса в условиях аэрации бактерии потребляют фосфор фосфатный и выделяют его в среду в анаэробных условиях при использовании в качестве субстрата легкоокисляемых органических веществ (ацетата) [3]. Авторы обзора [4] отмечают, что из активного ила не выделены чистые культуры бактерий, метаболизм которых соответствовал бы этой модели, полагают, что изъятие фосфора осуществляется ассоциацией микроорганизмов, и отмечают, что биологическое удаление фосфора в системах активного ила требует дальнейшего изучения.

### Литература

1. Распространение фосфатаккумулирующих бактерий в сточных водах Пермского промузла / А. И. Саралов [и др.] // Микробиология. Экспериментальные статьи. – 1999. – Т. 68, № 1. – С. 144–121.
2. Снижение концентрации фосфата в среде клетками *Brevibacterium casei* / Л. П. Рязанова [и др.] // Микробиология. Экспериментальные статьи. – 2007. – Т. 76, № 6. – С. 752–758.
3. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: Акварос, 2003. – 512 с.
4. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems / R. J. Seviour, M. Mino, M. Onuki // FEMS microbiology Reviews. – 2003. – Vol. 27, No. 1. – P. 99–127.

Поступила 28.02.2013

УДК 628.355

**Р. М. Маркевич**, кандидат химических наук, доцент;  
**И. А. Гребенчикова**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**А. В. Роденко**, директор (ООО «ГЕФЛИС»);

**Р. Н. Вострова**, кандидат технических наук, доцент, заведующая кафедрой (БелГУТ)

## ОСОБЕННОСТИ БИОЦЕНОЗА АКТИВНОГО ИЛА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ И ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОЛИМЕРНОМ НОСИТЕЛЕ

Исследован биоценоз свободноплавающего и иммобилизованного на волокнисто-пористом носителе активного ила аэротенков очистных сооружений г. Ивацевичи, функционирующих в режиме нитри-денитрификации. Выявлены различия структуры хлопка, видового состава и соотношения основных индикаторных групп организмов свободноплавающего активного ила разных технологических линий. Идентифицировано около 50 видов организмов. Показана способность волокнисто-пористого носителя удерживать значительное количество биомассы ила.

The biotic community composition of free-floating and fiber-porous carrier immobilized active sludge from Ivatsevichi treatment plant aerotanks, functioning under nitri-denitrification conditions, has been studied. Differences in flock structure, species composition and proportion of main indicative groups of free-floating active sludge organisms for different technology lines have been revealed. About 50 species of organisms have been identified. The ability of the fiber-porous carrier to adsorb the considerable amount of sludge biomass has been shown.

**Введение.** Все большее распространение при строительстве и реконструкции очистных сооружений получают системы с применением носителей для иммобилизации биомассы.

Из используемых в настоящее время носителей хорошо зарекомендовали себя элементы, изготовленные из волокнисто-пористого нетканого материала [1]. Их выполняют в виде полых цилиндрических элементов внутренним диаметром 45–55 мм с толщиной стенки 5–10 мм. Носитель характеризуется пористостью 65–80%, при этом средний размер пор составляет 50–70 мкм. Малый диаметр волокон (50–80 мкм), высокая пористость носителя и размер пор, сравнимый с размерами хлопков активного ила (АИ), создают благоприятные условия для их удержания. Высокая концентрация бактериальной массы, в свою очередь, способствует привлечению питающихся ею организмов более высоких трофических уровней. В результате на носителе формируется специфический биоценоз, отличающийся от такового в зонах, не оснащенных носителем. Этот биоценоз устойчив к изменению условий своего функционирования (состава стока, рН сточных вод, времени аэрации, концентрации растворенного кислорода в воде и др.). Применение иммобилизованных организмов способствует повышению глубины очистки от трудноокисляемых органических веществ, интенсификации процессов удаления соединений азота, снижению риска вспухания активного ила, приводит к увеличению окислительной мощности аэротенка [2].

**Основная часть.** Цель работы заключалась в определении уровня развития и особенностей биоценоза АИ, находящегося в свободноплавающим состоянии и иммобилизованного на носителе.

Объектом исследования служила иловая смесь, отобранная из зон денитрификации и нитрификации четырех технологических линий очистных сооружений г. Ивацевичи. Внутри каждой линии создан собственный контур циркуляции иловой смеси из вторичных отстойников в регенераторы ила, а также из зон нитрификации в зоны денитрификации. В результате этого, несмотря на идентичный состав поступающих сточных вод, линии функционируют в относительно обособленном режиме. Нитрификаторы каждой технологической линии оснащены волокнисто-пористыми носителями биомассы. Для изучения иммобилизованного биоценоза использовали элементы носителя, извлеченные из зон нитрификации 2-й и 4-й линий.

Работу проводили с ноября 2012 г. по февраль 2013 г.

Анализ АИ осуществляли при помощи микроскопа «Биологический». Для исследования свободноплавающего ила использовали метод «откалиброванной капли» [3]. Микроскопировали взмученную пробу. Крупные гидробионты учитывали при увеличении  $\times 100$ . Более мелкие организмы, локализованные в пределах хлопков активного ила и трудно различимые при малом увеличении, рассматривали при увеличении  $\times 400$ . Определяли абсолютное количество организмов в единице объема иловой смеси, а также суммарное количество организмов, принадлежащих к основным индикаторным группам.

Идентификацию организмов производили по морфологическим признакам по [4–5].

Характеристики хлопка определяли при увеличении микроскопа  $\times 40$ ,  $\times 100$ ,  $\times 400$ .

Иммобилизованный биоценоз изучали с использованием продольных и поперечных срезов

элемента носителя, которые микроскопировали при увеличениях  $\times 40$ ,  $\times 100$ .

Удерживающую способность носителя по биомассе определяли по разнице высушенного до постоянной массы элемента носителя, извлеченного из зон нитрификации 2-й и 4-й линий, до и после удаления биомассы АИ. Для освобождения носителя от биомассы его выдерживали в нагретой до 85–90°C концентрированной серной кислоте в течение 15–30 мин, затем промывали дистиллированной водой.

В составе биоценоза свободноплавающего АИ обнаружено около 50 видов простейших и многоклеточных организмов, из них встречались одновременно 20–28 видов. В ряде случаев установить видовую принадлежность было затруднительно, и определение производили до рода. Выявлено 7 видов раковинных и более 3 видов голых амёб, 9 видов кругоресничных, 9 – свободноплавающих,

2 – брюхоресничных и более 5 видов сосущих инфузорий, 3 вида жгутиковых, 5 видов коловраток. В биоценозе присутствовали также нематоды, малоцетинковые черви, тихоходки.

Установлено, что во всех четырех технологических линиях видовой состав биоценоза мало различался на протяжении всего периода исследований. Однако количество организмов отдельных видов сильно варьировало в пробах иловой суспензии, отобранных из разных линий. Общая численность представителей простейших и многоклеточных организмов в исследуемый период колебалась от 7 до 16 тыс. экз./см<sup>3</sup> в биоценозах 1-й и 2-й линий и от 5 до 44 тыс. экз./см<sup>3</sup> в биоценозах 3-й и 4-й линий.

Показано, что биоценозы всех линий подвержены колебаниям численности организмов основных индикаторных групп, что характерно для очистных сооружений небольших населенных пунктов (рис. 1–2).

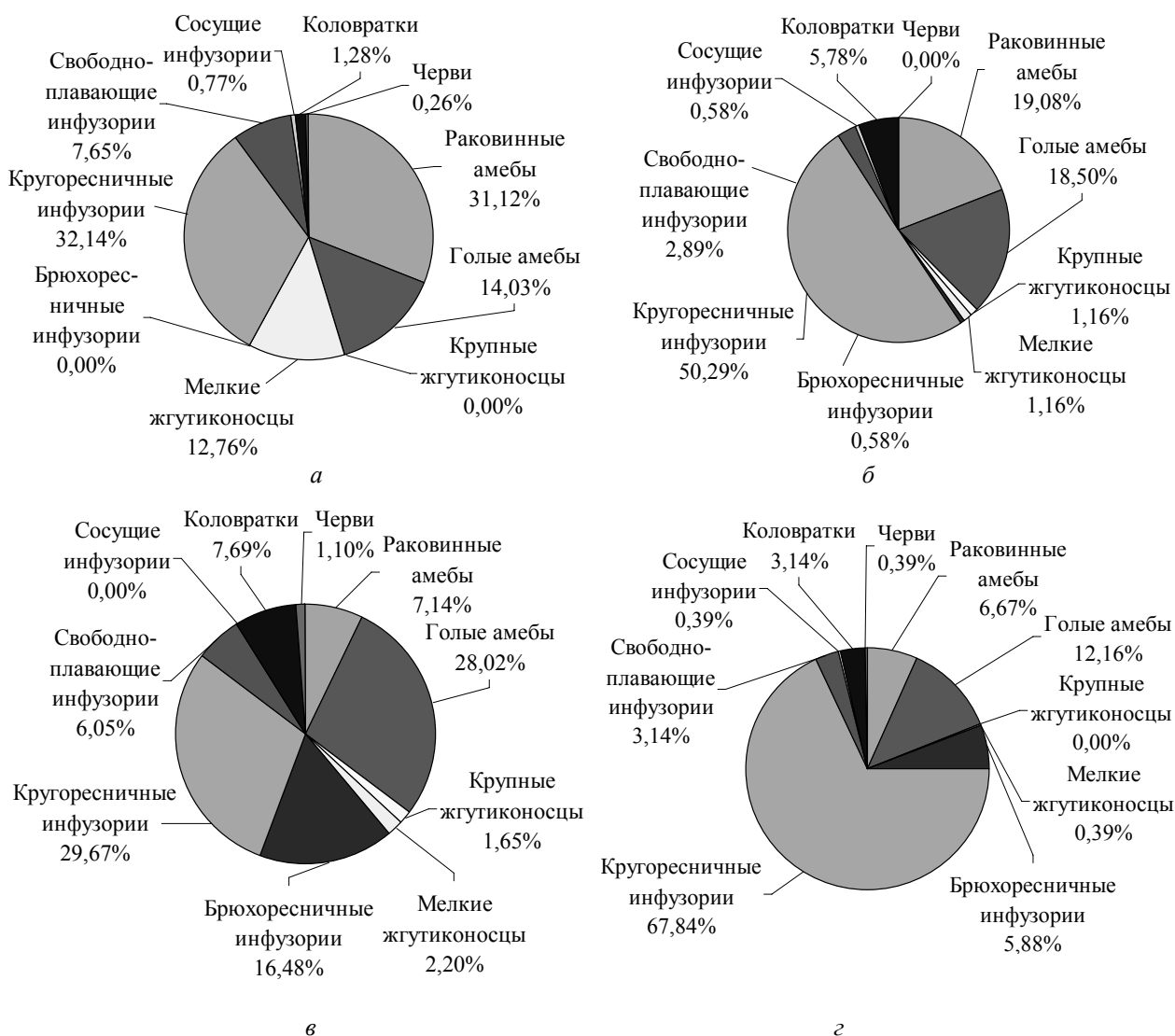


Рис. 1. Распределение организмов активного ила по основным индикаторным группам в зоне нитрификации 2-й линии:  
а – декабрь 2012 г.; б – январь 2013 г.; в, г – февраль 2013 г.

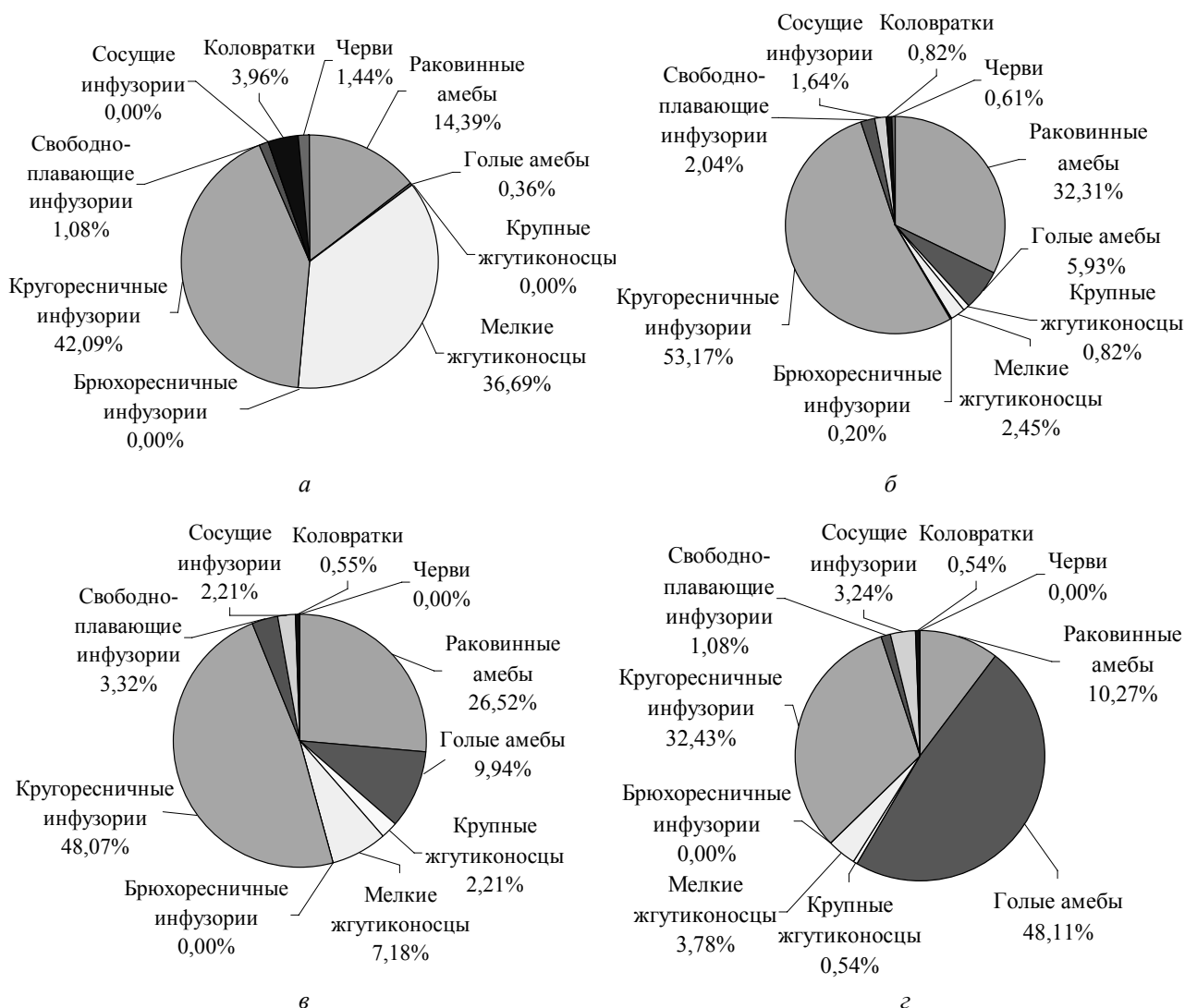


Рис. 2. Распределение организмов активного ила по основным индикаторным группам в зоне нитрификации 4-й линии: а – декабрь 2012 г.; б – январь 2013 г.; в, г – февраль 2013 г.

Более благоприятная ситуация как по видовому составу, так и по соотношению индикаторных групп наблюдалась в биоценозах 1-й и 2-й линий (рис. 1). Значительную долю (30–70%) в них постоянно занимали кругоресничные инфузории, наибольшее количество которых принадлежало к родам *Epistylis*, *Opercularia*. В значительных количествах встречался вид *Vorticella convallaria*, причем кроме обычной формы *V. convallaria* var. *typica* отмечена форма *V. convallaria* var. *similis*, что свидетельствует о высоких концентрациях растворенного кислорода в зонах нитрификации этих линий.

Присутствовавшие в зонах нитрификации 1-й и 2-й линий на хлопках АИ мелкие раковинные амебы *Centropyxis* sp. способствовали их утяжелению и лучшему осаждению. Голые амебы в АИ этих двух линий отличались достаточно большим размером. Доля свободноплавающих

и брюхоресничных инфузорий обычно была невелика. В биоценозах выявлено незначительное количество нематод, что говорит о хорошем перемешивании и отсутствии застойных зон. Постоянно встречались коловратки, сосущие инфузории, что свидетельствует о высоком уровне развития биоценоза.

В биоценозах 3-й и 4-й линий также большую долю занимали кругоресничные инфузории (32–56%) (рис. 2), однако здесь, кроме обычных для очистных сооружений представителей родов *Epistylis*, *Opercularia* и вида *Vorticella convallaria*, в массе развивался вид *Vorticella submicrostoma*, который устойчив к пониженным концентрациям кислорода, повышенным нагрузкам по органическим веществам. Другим характерным признаком биоценозов 3-й и 4-й линий являлись периодические вспышки численности мелких жгутиконосцев,

мелких раковинных амёб *Pamphagus hyalinum*, мелких голых амёб. Суммарная доля этих индикаторных групп в период исследований достигала 50–60%. Это свидетельствует о более низком уровне развития биоценоза и может служить признаком нарушений процесса очистки сточных вод, в частности вызванных дефицитом растворенного кислорода в иловой смеси.

Как правило, чередование аэробных и анаэробных зон в одном сооружении приводит к формированию более плотного, компактного, хорошо структурированного хлопка активного ила, что наблюдалось для АИ 1-й и 2-й линий на протяжении всего периода исследований (рис. 3 а, б). Средний размер хлопков здесь в основном составлял 200–400 мкм. В то же время хлопья АИ 3-й и 4-й линий были меньшего размера (50–170 мкм), с рыхлыми краями (рис. 3 в, г). Кроме того, в иловой суспензии присутствовало большое количество мелких, плохо сформированных хлопьев. Полученные при микроскопировании данные коррелируют со значениями показателя илового индекса, который для линий 1 и 2 варьировал в пределах 80–100 см<sup>3</sup>/г, а для линий 3 и 4 – 120–190 см<sup>3</sup>/г.

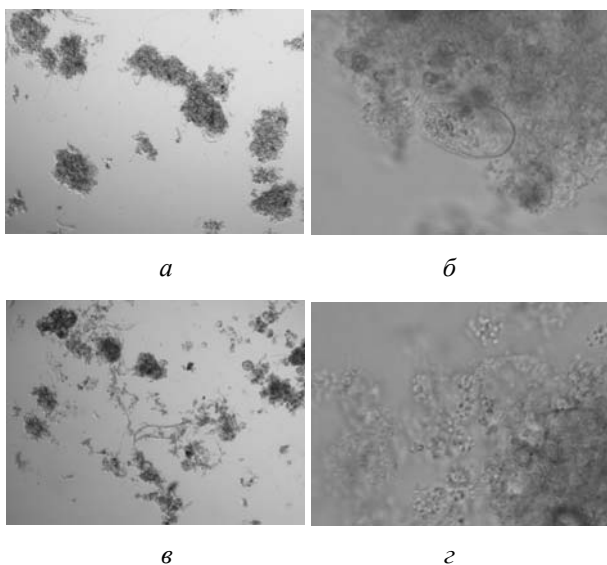


Рис. 3. Характерная структура хлопка активного ила 1-й и 2-й линий (а –  $\times 40$ , б –  $\times 400$ ) и 3-й и 4-й линий (в –  $\times 40$ , г –  $\times 400$ )

Динамика осаждения АИ (рис. 4) подтверждает вышесказанное. Хлопки 1-й и 2-й линий практически полностью оседают в течение 15 мин, для хлопков 3-й и 4-й линий характерно более равномерное и медленное осаждение.

Концентрация АИ по массе (доза ила) в иловой смеси всех линий была достаточно высокой и составляла 2,6–4,3 г/дм<sup>3</sup>, в среднем около 3,0–3,5 г/дм<sup>3</sup>.

В период исследований на очистных сооружениях г. Ивацевичи не выявлено нитчатого

вспухания АИ, несмотря на поступление сточных вод спиртового завода, отличающихся высоким уровнем загрязненности.

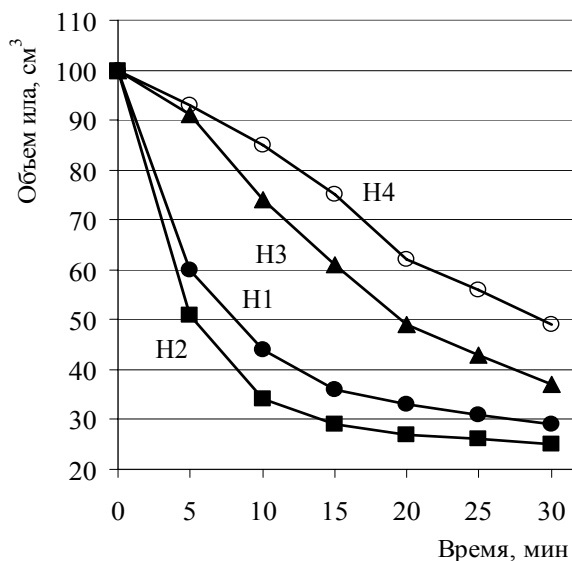


Рис. 4. Динамика осаждения АИ 13.02.13: Н1, Н2, Н3, Н4 – зоны нитрификации 1, 2, 3, 4-й технологических линий

Биоценоз иммобилизованного АИ (рис. 5) по видовому составу идентичен биоценозу свободноплавающего, но характеризуется гораздо более высокой концентрацией как бактериальной массы, так и организмов высших трофических уровней (коловратки, нематоды, хищные грибы, малощетинковые черви и др.).

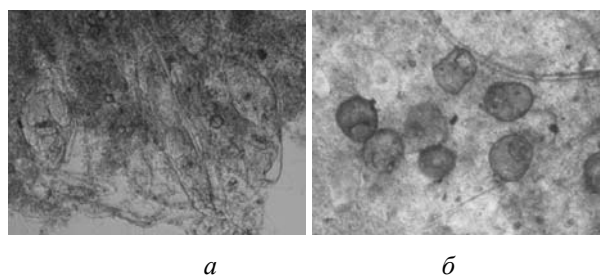


Рис. 5. Организмы биоценоза, иммобилизованного на носителе в зоне нитрификации 4-й линии 30.11.12: а – коловратки; б – раковинные амёбы ( $\times 100$ )

Установлено, что в порах волокнисто-пористого носителя в значительном количестве накапливаются хлопья АИ (рис. 6). Удерживающая способность носителя по биомассе в зоне нитрификации 2-й линии в январе-феврале была несколько выше и составляла 0,109–0,112 г/г, в то время как для зоны нитрификации 4-й линии эта величина колебалась в пределах 0,093–0,100 г/г. Это явление можно объяснить меньшей плотностью упаковки в порах носителя более рыхлых

хлопков 4-й линии. Удерживающая способность носителя увеличивалась на 33–48% и достигала 0,139–0,193 г/г при массовом развитии крупных организмов, например малоцетинковых червей, что отмечено в зоне нитрификации 4-й линии в ноябре-декабре 2012 г. Черви выедают хлопья ила из пор носителя, чем способствуют обновлению задерживаемой на нем биомассы и улучшению массообмена в этой зоне. Однако их массовое развитие приводило к оголению участков носителя и снижению его роли в нитрификаторе. Кроме того, при нарушениях режима аэрации и снижении концентрации растворенного кислорода происходит гибель этих организмов. При этом тела червей с носителя попадают в иловую смесь, и их разложение может привести к вторичному загрязнению воды.

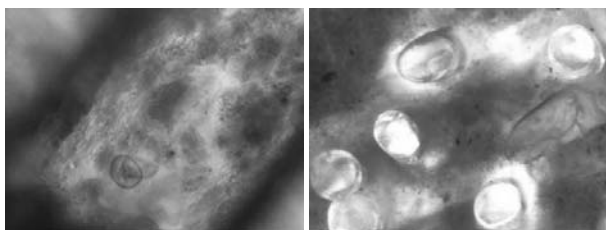


Рис. 6. Биоценоз, иммобилизованный на носителе в зоне нитрификации 2-й линии 16.01.13:  
*а* – активный ил на поверхности волокон ( $\times 100$ );  
*б* – активный ил в порах элемента носителя (поперечный срез элемента,  $\times 40$ )

Суммарная доза свободноплавающего и иммобилизованного активного ила в зонах нитрификации достигала 4,1–4,8 г/дм<sup>3</sup>.

**Заключение.** Исследование свободноплавающего активного ила четырех технологических линий очистных сооружений г. Ивацевичи показало, что при идентичном составе исходных сточных вод автономная рециркуляция ила на разных линиях приводит к формированию биоценозов, близких по видовому составу, однако различающихся по количественному соотношению организмов как отдельных видов, так и основных индикаторных групп.

Свободноплавающий активный ил всех линий подвержен значительным колебаниям численности организмов, что связано с изменением расхода сточных вод и уровня их загрязненности, вызванных сбросами промышленных предприятий. В целом биоценозы 1-й и 2-й линий имеют более высокий уровень развития, иловая суспензия отличается лучшим качеством хлопков. В то же время биоценозы 3-й и 4-й линий подвержены всплескам численности организмов низших трофических уровней, иловая суспензия включает мелкие рыхлые хлопья и имеет худшие седиментационные

характеристики. Таким образом, можно отметить более высокий деструкционный потенциал биоценозов 1-й и 2-й линий [2].

Размещение в зонах нитрификации волокнисто-пористого полимерного носителя способствует длительному удержанию в них значительного количества биомассы, что позволяет увеличить возраст ила. Это особенно важно для глубокого протекания нитрификации, поскольку бактерии, окисляющие аммонийный азот, имеют низкую скорость роста.

Иммобилизованный АИ имеет практически тот же видовой состав, что и свободноплавающий, но отличается более высокой концентрацией организмов. Удерживающая способность носителя ниже в зонах, где в составе иловой суспензии находятся более рыхлые и плохо сформированные хлопья АИ, и растет при увеличении количества иммобилизованных организмов высших трофических уровней.

В зонах нитрификации, оснащенных волокнисто-пористым полимерным носителем, достигается большая доза ила по сравнению с зонами со свободноплавающим илом. Это способствует более интенсивному изъятию загрязнений из сточных вод, обеспечивает глубокое протекание нитрификации, т. е. повышает эффективность функционирования очистных сооружений.

### Литература

1. Носитель биомассы фильтров для биологической очистки сточных вод: пат. 007088 Евразийский МПК С 02 F 3/10 / Н. Е. Савицкий, В. Л. Лисицын, А. Г. Кравцов; заявитель ООО «Полимер». – № 007088; заявл 30.03.05, опублик. 30.06.06 // Реестр евразийских патентов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eapo.org/ru/patents/reestr/patent.php>. – Дата доступа: 15.02.2013.
2. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
3. Методы санитарно-биологического контроля. Методическое руководство по гидробиологическому и бактериологическому контролю процесса биологической очистки на сооружениях с аэротенками: ПНД Ф СБ 14.1.77–96. – Введ. 03.03.96. – М.: ООО «Акварос», 1996. – 60 с.
4. Фауна аэротенков: атлас / А. А. Айсаев [и др.]; отв. ред. Л. А. Кутикова. – Л.: Наука, 1984. – 264 с.
5. Fossner, W. A user-friendly guide to the ciliates (Protozoa, Ciliophora) commonly used by hydrobiologists as bioindicators in river, lakes, and waste waters, with notes on their ecology / W. Fossner, G. Berger // Freshwater biology. – 1996. – Vol. 35, No. 2. – P. 375–482.

Поступила 28.02.2013

УДК 543.422.3:615.322

**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);**О. В. Стасевич**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ)

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭКСТРАКТОВ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ

Изучены электронные спектры поглощения экстрактов различных видов зверобоя из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Показано, что характер электронных спектров поглощения экстрактов существенно зависит от природы растительного сырья, температуры, полярности растворителей и pH среды. Выявлено, что наиболее перспективным отечественным растительным сырьем является зверобой продырявленный. Оптимизированы условия экстракционного выделения гиперического из травы зверобоя продырявленного, включающие температурный режим и pH среды. На основании спектральных исследований показано, что наибольшая степень извлечения гиперического достигается при использовании этанола и ацетона.

In this study electronic absorption spectra of extracts of St. John's Wort from the collection of Central Botanical Garden of the Belarusian NAS have been investigated. It has been shown that the character of electronic absorption spectra essentially depends on the nature of plant material, temperature, polarity of solvents and pH value of medium. The *Hypericum perforatum* was found to be the most prospective home plant material. The optimal conditions of hypericin extraction from St. John's Wort, including temperature mode and pH value have been established. On the basis of the obtained spectral data, ethanol and acetone have been shown to be the best extractants for isolation of a hypericin.

**Введение.** Перспективным и активно развивающимся методом лечения злокачественных новообразований является фотодинамическая терапия. Для успешной реализации фотодинамической терапии онкологических заболеваний необходимо сочетание лазерного облучения и эффективных фотосенсибилизаторов. Основные требования к фотосенсибилизаторам включают в себя высокую селективность к раковым клеткам, низкую токсичность, способность легко выводиться из организма, высокий квантовый выход триплетного состояния с энергией не менее 94 кДж/моль. Большое значение при выборе фотосенсибилизатора имеет также наличие интенсивного поглощения в красной и ближней ИК области спектра.

В современной медицинской практике наблюдается тенденция к расширению использования фитопрепаратов для лечения и профилактики различных заболеваний, поскольку лекарственные средства на растительной основе сочетают в себе широту и мягкость терапевтического действия с отсутствием значительного числа побочных эффектов. По литературным данным, основными источниками получения растительных препаратов фотосенсибилизирующего действия являются лекарственные растения, содержащие производные кумарина и антрахинона. Среди растений, произрастающих на территории Республики Беларусь, наиболее перспективными для извлечения высокоэффективных фотосенсибилизаторов являются различные виды зверобоя, содержащие гиперичесин и его производные. Известно [1], что гиперичесин

обладает достаточно высокой избирательностью к раковым клеткам, не оказывает влияния на нормальные пролиферирующие клетки и быстро выводится из организма. Поэтому оптимизация условий выделения гиперического из отечественного растительного сырья некоторых представителей рода *Hypericum* (семейство *Hypericaceae*) является актуальной задачей.

Для идентификации и определения гиперического в растительных извлечениях применяются различные методы анализа [1–4], однако наиболее доступным и информативным является спектрофотометрический метод. В этой связи изучение спектральных характеристик экстрактов травы зверобоя, различающихся условиями проведения экстракции, представляет научный и практический интерес.

**Основная часть.** Объектами исследования являлись этанольные экстракты зверобоя продырявленного *Hypericum perforatum* L., зверобоя олимпийского *Hypericum olympicum* L., зверобоя густоцветкового *Hypericum densiflorum* L. из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Сбор растений осуществляли в фазу цветения растений в период с июня по август 2012 г. с соблюдением общих правил сбора для этого лекарственного сырья [5]. Воздушно-сухое растительное сырье измельчали до размера частиц 1 мм. Для извлечения гиперического из фитомассы использовали водно-этанольные растворы с массовой долей этанола 50 мас. %. Экстракцию проводили при комнатной температуре при непрерывном перемешивании в течение 1 ч без доступа дневного света.



Электронные спектры поглощения записывали в диапазоне 400–1100 нм (шаг длины волны 0,1 нм) на приборе Specord-200 в кюветках с толщиной слоя 10 мм. Температурный интервал составлял 5–65°C с шагом 10°C.

В экспериментах по влиянию полярности растворителя этанольные экстракты подвергали вакуумированию до полного удаления этанола, а твердый остаток растворяли в растворителях различной полярности. Диэлектрическая проницаемость растворителей варьировалась от 2,20 до 78,3.

Для изучения влияния кислотности среды проводили запись электронных спектров поглощения экстрактов в интервале значений pH = 2,0–11,0 с интервалом 0,1. Для доведения pH экстрактов до заданного значения использовали водные растворы NaOH и HCl. Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра Hanna HI 8314.

На рис. 1 представлен электронный спектр стандартного образца гиперидина в метаноле. Спектр поглощения гиперидина в УФ области содержит полосы с максимумами около  $\lambda \approx 280$  (белковая полоса) и 330 нм. В видимой области спектра наблюдается широкое плато в интервале длин волн 400–500 нм и присутствуют полосы с максимумами при  $\lambda \approx 547$  и 590 нм, причем последняя полоса является наиболее интенсивной. На основании анализа литературы [3] и полученных нами спектральных данных именно эта полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = (590 \pm 1)$  нм принята в качестве аналитической длины волны гиперидина в экстрактах зверобоя.

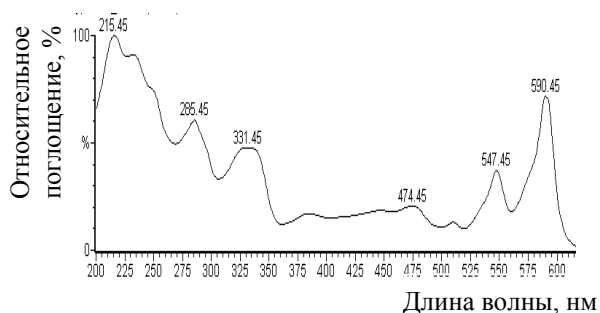


Рис. 1. Электронный спектр стандартного образца гиперидина в метаноле

Для скрининга растительного сырья представителей рода *Hypericum*, произрастающих на территории Республики Беларусь, были получены этанольные экстракты из различных видов зверобоя и сняты их электронные спектры поглощения. Фрагменты электронных спектров поглощения полученных экстрактов в видимом интервале длин волн приведены на рис. 2.

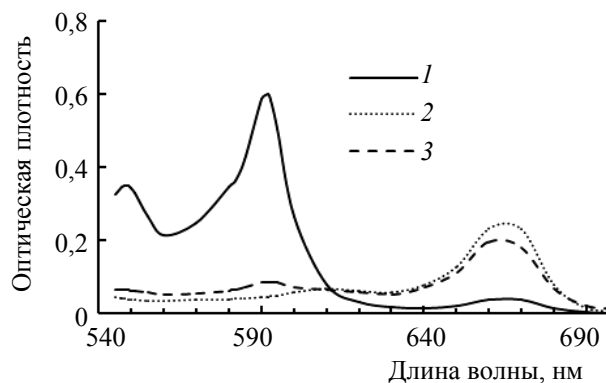


Рис. 2. Фрагмент спектров поглощения экстрактов из различных видов зверобоя

Сравнение интенсивности полос поглощения исследованных образцов при  $\lambda \approx 590$  нм показывает, что экстракт зверобоя продырявленного содержит наибольшее количество гиперидина (рис. 2, кривая 1). Концентрация гиперидина в экстракте зверобоя олимпийского практически на порядок ниже (рис. 2, кривая 2), чем в *Hypericum perforatum*. В экстракте зверобоя густоцветкового гиперидин присутствует в следовых количествах (рис. 2, кривая 3).

Таким образом, наиболее перспективным растительным материалом для выделения гиперидина является трава зверобоя продырявленного. Поэтому последующие спектральные исследования проводили только с экстрактом *Hypericum perforatum* L.

На рис. 3 приведен типичный электронный спектр поглощения этанольного экстракта зверобоя продырявленного.

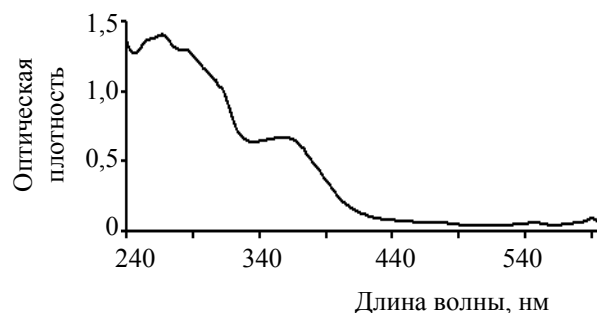


Рис. 3. Электронный спектр поглощения экстракта зверобоя

Сопоставление электронных спектров стандартного образца гиперидина и экстракта свидетельствует о наличии общих полос поглощения. Гиперидин в экстракте проявляется в виде полос поглощения с максимумами  $\lambda \approx 550$  и 590 нм, однако их интенсивность значительно ниже по сравнению со стандартным образцом. Следует отметить, что оптическая плотность экстракта в УФ области существенно превышает таковую в спектре стандартного образца

гиперицина. По видимому, поглощение в УФ области спектра образцов экстрактов связано с наложением полос поглощения как гиперидина, так и сопутствующих соединений, присутствующих в этанольных экстрактах *Hypericum perforatum*.

Известно [1], что положение максимума и интенсивность полос поглощения природных пигментов в существенной мере зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются природа растворителя, pH среды и температура.

Температурная зависимость спектра поглощения экстракта зверобоя в видимой области приведена на рис. 4.

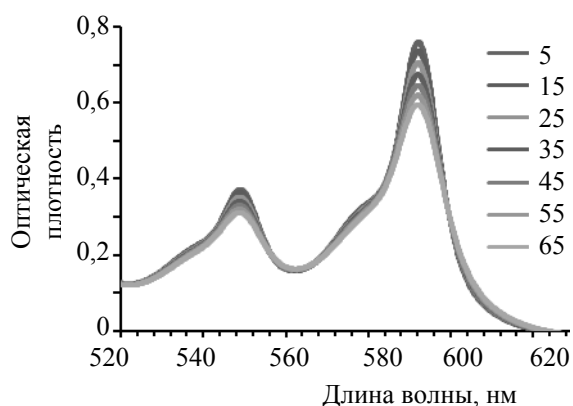


Рис. 4. Влияние температуры на электронный спектр экстракта зверобоя (pH = 5,7)

Видно, что нагревание экстракта приводит к снижению интенсивности поглощения во всем исследуемом интервале длин волн. Наиболее заметное снижение интенсивности поглощения наблюдается в области полосы 590 нм за счет увеличения степени разложения гиперидина.

С целью установления оптимальных условий экстрагирования гиперидина из травы зверобоя было изучено влияние полярности растворителя на спектральные характеристики экстрактов. Значения диэлектрической проницаемости растворителей составляли от 4,22 до 78,30. Анализ полученных спектральных данных показал, что изменение полярности растворителя приводит не только к изменению интенсивности аналитической полосы поглощения гиперидина ( $\lambda \approx (590 \pm 1)$  нм), но и к смещению ее максимума в длинноволновую или коротковолновую области.

В таблице приведены данные по влиянию диэлектрической проницаемости растворителей на величину оптической плотности экстрактов зверобоя при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения при длине волны  $\lambda \approx 590$  нм.

На рис. 5 приведена зависимость величины оптической плотности при длине волны макси-

мума поглощения ( $\lambda \approx 590$  нм) экстракта зверобоя от полярности растворителя.

#### Влияние природы растворителя на спектральные характеристики экстрактов зверобоя

Растворитель	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ , нм	A
Эфир диэтиловый	4,22	591,7	0,051
Этилацетат	6,00	595,7	0,047
Изо-амиловый спирт	14,70	593,4	0,238
Ацетон	20,74	597,2	0,265
Этиловый спирт	25,80	592,0	0,660
Муравьиная кислота	57,90	578,9	0,432
Вода	78,30	600,2	0,141

Из представленных данных видно, что зависимость носит экстремальный характер. Поскольку содержание гиперидина в исходных этанольных экстрактах было одинаковым, то наблюдаемые спектральные различия при варьировании растворителя связаны как с электронным состоянием самого гиперидина, так и с его различной растворимостью. В этаноле или ацетоне, имеющих близкие значения диэлектрической проницаемости, гиперидин хорошо растворим и находится в мономерной солевой форме. Резкое снижение оптической плотности гиперидина в спектре водного раствора обусловлено низкой растворимостью гиперидина в воде [6].

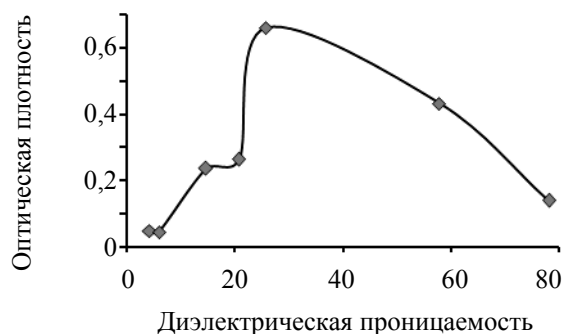


Рис. 5. Влияние полярности растворителя на оптическую плотность экстракта зверобоя при  $\lambda \approx 590$  нм

Использование в качестве растворителя муравьиной кислоты приводит к аналогичным спектральным изменениям. В спектре наблюдается снижение оптической плотности при аналитической длине волны гиперидина ( $\lambda \approx 590$  нм) за счет уменьшения растворимости гиперидина в кислой среде. Наблюдаемое смещение максимума полосы поглощения при  $\lambda \approx 590$  нм в область более коротких длин волн связано с образованием протонированных форм гиперидина [6].

Подтверждением полученных результатов являются данные по влиянию кислотности

среды на спектральные характеристики экстрактов зверобоя. На рис. 6 (а и б) приведены спектры поглощения экстрактов при варьировании рН от 2,3 до 11,2.

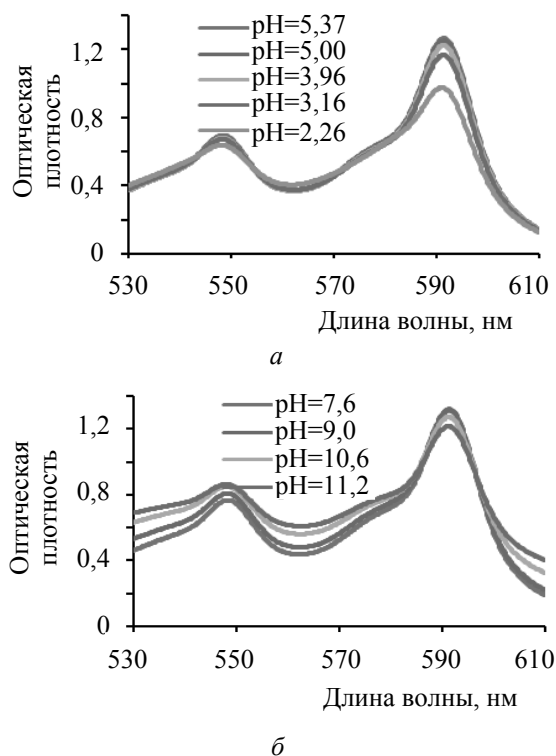


Рис. 6. Влияние кислотности среды на электронные спектры поглощения экстракта зверобоя

Из представленных данных видно, что в кислых растворах (рН = 2,26) интенсивность полосы поглощения при  $\lambda \approx 590$  нм мала и увеличивается при повышении рН до 5,37 единиц (рис.6, а). Наблюдаемые спектральные изменения связаны с образованием в кислых растворах преимущественно протонированных форм гиперидина, а также с понижением его растворимости. При повышении рН экстрактов от 5,4 до 9,0 оптическая плотность практически не изменяется (рис. 6, б). По литературным данным [6], в слабощелочных растворах образуются мономерные солевые формы гиперидина, хорошо растворимые в воде. Дальнейшее повышение рН среды сопровождается некоторым снижением интенсивности аналитической полосы поглощения гиперидина.

**Заключение.** Таким образом, наиболее перспективным из исследованного нами растительного сырья отечественного происхождения, пригодного для извлечения гиперидина, являются растения *Hypericum perforatum* L. Проведенные спектральные исследования позволили установить предпочтительные условия проведения экстракции гиперидина из травы зверобоя. Извлечение гиперидина необходимо проводить при комнатной температуре, с применением экстрагирующих систем, включающих ацетон или этанол. Интервал значений рН должен составлять 5,4–9,0.

#### 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. Mauri, P. High performance liquid chromatography/electrospray mass spectrometry of *Hypericum perforatum* extracts / P. Mauri, P. Pietta // *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* – 2000. – Vol. 14. – P. 95–99.
3. Правдивцева, О. Е. Сравнительное исследование химического состава надземной части некоторых видов рода *Hypericum* L. / О. Е. Правдивцева, В. А. Куркин // *Химия растительного сырья.* – 2009. – № 1. – С. 79–82.
4. Identification by high-performance liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and quantification by high-performance liquid chromatography-UV absorbance detection of active constituents of *Hypericum perforatum* / M. Brolis [et al.] // *J. Chromatogr., A.* – 1998. – Vol. 825. – P. 9–16.
5. Островок здоровья. Правила сбора, сушки и хранения лекарственных трав [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: [http://bonoesse.ru/blizzard/RPP/O/Herba/sbor\\_hran.html](http://bonoesse.ru/blizzard/RPP/O/Herba/sbor_hran.html). – Дата доступа: 24.01.13.
6. Ломовский, И. О. Исследование механохимической активации гиперидина в составе травы зверобоя спектролюминесцентным методом / И. О. Ломовский // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конф., 24–26 апр. 2012 г.* / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – 533 с.

Поступила 01.03.2013

УДК 637.28

Д. А. Медведев, аспирант (БГТУ)

### ВИТАМИНЫ И РАСТИТЕЛЬНЫЕ САПОНИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАРГАРИНОВ И СПРЕДОВ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТИОКСИДАНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В условиях заводской лаборатории разработан состав маргариновой продукции и спредов с повышенной эмульсионной устойчивостью и пролонгированным сроком годности. Отличительной особенностью является применение растительных сапонинов в качестве эмульгаторов и аскорбиновой кислоты в качестве антиоксидантного водорастворимого компонента. Использование этих дополнительных ингредиентов переводит маргарины и спреды в продукты функционального питания. Установлено, что применение сапонинов и витаминов с антиоксидантными свойствами увеличивает срок годности готовой продукции. Показано, что сапонины солодки и аскорбиновая кислота ингибируют гидролиз и перекисное окисление липидов (замедляется скорость роста кислотного числа и концентрации малонового диальдегида).

The composition of margarine and spreads with increased emulsion stability and prolonged shelf life is developed in the factory laboratory. A distinctive feature is the use of plant saponins as emulsifiers and ascorbic acid as an antioxidant water-soluble component. The use of these additional ingredients takes margarines and spreads to products of a functional food. It is established that the use of saponins and vitamins with antioxidant properties increases the shelf life of the product. The licorice saponins and ascorbic acid inhibit hydrolysis and lipid peroxidation was shown (slows down the speed of growth of acid number and concentration of malondialdehyde).

**Введение.** Маргарины и спреды – это эмульсионные системы на основе растительных и животных липидов и воды.

По своему назначению, особенно в последние годы, они все больше приобретают значение функциональных продуктов питания, т. е. из дешевых заменителей сливочного масла маргарины и спреды превращаются в продукты, полезные для здоровья.

Являясь продуктом эмульсионного типа, спред представляет собой удобный объект для обогащения водо- и жирорастворимыми ингредиентами. При производстве спредов возможно:

- регулирование жирнокислотного состава липидной фазы;
- внесение ингредиентов функционального назначения в водную и липидную фазы [1].

Введение в маргарины и спреды растительных липидов с ненасыщенными жирными кислотами делает их более полезными. Однако существенной проблемой эмульсионных систем являются два процесса, ухудшающие потребительские свойства маргаринов и спредов:

- гидролиз липидов с высвобождением жирных кислот;
- перекисное окисление липидов.

Эти реакции можно замедлить, используя водо- и маслорастворимые антиоксиданты. Антиоксидант, растворимым в водной фазе, могут выступать, например, аскорбиновая кислота или полифенольные соединения, а в липидной фазе –  $\alpha$ -токоферол (витамин Е) или ретинол (витамин А).

Устойчивость и структуру эмульсионной системы обеспечивают эмульгаторы, которые, являясь поверхностно-активными веществами, снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Среди этих соединений потенциально могут быть найдены вещества, способные ингибировать как гидролиз, так и перекисное окисление липидов. Вероятно, к таким соединениям могут принадлежать некоторые растительные сапонины [2]. Мы остановили свой выбор на сапонах солодки, поскольку в последние годы возрос интерес к этим соединениям, в особенности в США и Японии, где выданы патенты по их использованию в пищевой промышленности в качестве эмульгаторов, пенообразующих агентов, солюбилизаторов и пищевых добавок [3].

Таким образом, целью настоящей работы явились получение и анализ функциональных маргаринов и спредов, содержащих витамины и сапонины, с улучшенными потребительскими свойствами и увеличенным сроком годности.

**Основная часть.** На лабораторной пилотной установке были получены образцы маргаринов и спредов, содержащие сапонины солодки и витамины А, Е и С.

Для оценки степени гидролиза липидов определяли кислотное число в процессе хранения. На аналитических весах взвешивали в конической колбе около 2,0 г маргарина (точная навеска). Колбу с содержимым слегка нагревали на водяной бане до расплавления маргарина, прибавляли 20,0 см<sup>3</sup> спиртоэфирной смеси, пять капель фенолфталеина и титровали при

постоянном перемешивании 0,1 н. раствором гидроксида калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Рассчитывали кислотность маргарина  $X$ , °К (градусы Кеттсторфера), по формуле [4]

$$X = \frac{10 \cdot V \cdot K}{m}, \quad (1)$$

где  $V$  – количество 0,1 н. раствора KOH, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;  $K$  – поправка к титру 0,1 н. раствора KOH;  $m$  – масса маргарина, г.

На рис. 1 представлены результаты исследований, свидетельствующие о том, что введение сапонинов солодки в сочетании с другими эмульгаторами – димоданом (DIMODAN® HP 85-S6) и лецитином – приводит к снижению скорости гидролиза липидов, причем наиболее эффективным является сочетание димодана и сапонинов солодки.

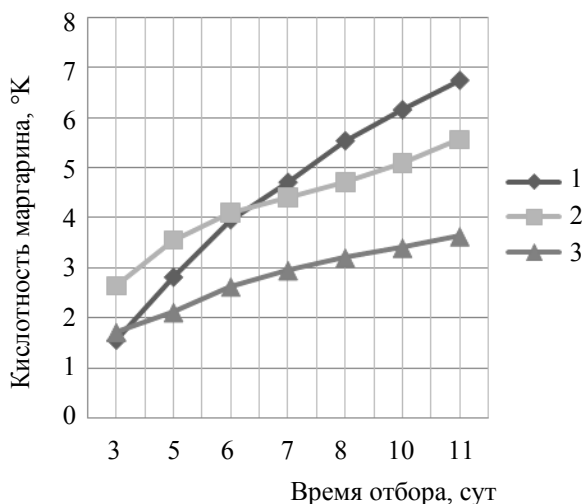


Рис. 1. Накопление жирных кислот в процессе хранения образцов маргарина с разными эмульгаторами:

1 – образец маргарина с димоданом и лецитином; 2 – образец маргарина с димоданом, лецитином и сапонином солодки; 3 – образец маргарина с димоданом и сапонином солодки

В процессе перекисного окисления липидов первой стадией является образование диеновых конъюгатов, затем появляются гидропероксиды жирных кислот, а конечный продукт – малоновый диальдегид. Содержание гидропероксидов контролируют по перекисному числу, которое определяют йодометрическим титрованием [5].

На рис. 2 представлено изменение перекисного числа (ПЧ) в процессе хранения спредов, содержащих витамины с антиоксидантными свойствами.

Введение витаминов в спред ингибирует перекисное окисление липидов, причем наи-

большой эффект обусловлен водорастворимым витамином С. Все образцы спредов имели однородную, блестящую, пластичную консистенцию, без следов влаги на срезе и при растирании. При дегустации спредов было отмечено, что в процессе хранения появился прогорклый вкус контрольного образца, который отсутствовал у опытных.

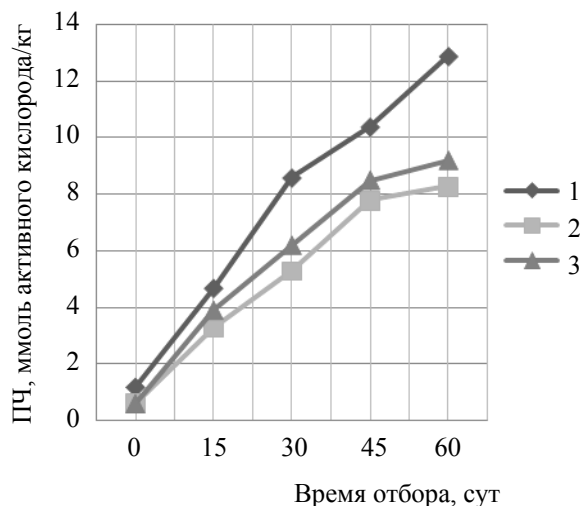


Рис. 2. Накопление гидропероксидов в образцах спредов с антиоксидантными витаминами: 1 – образец спреда (контроль); 2 – образец спреда с витаминами А, Е и С; 3 – образец спреда с витамином С

Таким образом, введение в маргарины и спреды витаминов, обладающих антиоксидантными свойствами, позволяет получать функциональные продукты с пролонгированным сроком годности.

Поскольку конечным продуктом перекисного окисления липидов является малоновый диальдегид, были проведены исследования по его содержанию в маргаринах и спредах, содержащих в качестве эмульгатора сапонины солодки.

Определение основано на том, что при нагревании в кислой среде малоновый диальдегид реагирует с 2-тиобарбитуровой кислотой, образуя окрашенный триметиновый комплекс с максимумом поглощения при 532 нм [6].

Маргарин нагревали на водяной бане до расплавления. Отбирали в центрифужные пробирки около 2,0 см<sup>3</sup> расплавленного маргарина, добавляли по 3,0 см<sup>3</sup> изопропилового спирта и по 1,0 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора трихлоруксусной кислоты для осаждения белков. Образующийся осадок отделяли центрифугированием в течение 10 мин при 4000 мин<sup>-1</sup>. Надосадочную жидкость по 2,0 см<sup>3</sup> переносили в пробирки, добавляли по 1,0 см<sup>3</sup> 0,8%-ного водного раствора 2-тиобарбитуровой кислоты и помещали

пробы на 40 мин в кипящую водяную баню. В качестве контроля использовали пробу, содержащую вместо надосадочной жидкости изопропиловый спирт. После развития розовой окраски пробы охлаждали до комнатной температуры и измеряли экстинкцию при 532 нм против контрольной пробы.

Рассчитывали концентрацию малонового диальдегида  $C$ , моль, по формуле

$$C = \frac{E}{l \cdot \varepsilon}, \quad (2)$$

где  $E$  – экстинкция;  $l$  – длина оптического слоя (толщина кюветы), см;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции ( $1,56 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ ).

Результаты определения изменения концентрации малонового диальдегида в процессе хранения образцов маргарина представлены на рис. 3.

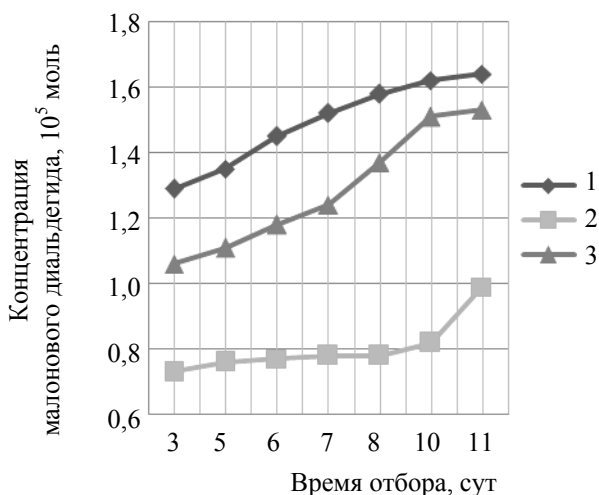


Рис. 3. Накопление малонового диальдегида в процессе хранения образцов маргарина с разными эмульгаторами:

- 1 – образец маргарина с димоданом и лецитином;  
2 – образец маргарина с димоданом, лецитином и сапонидами солодки; 3 – образец маргарина с димоданом и сапонидами солодки

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе хранения меньше всего накапливалось малонового диальдегида в образце маргарина, содержащем в качестве эмульгаторов димодан, лецитин и сапонины солодки. Совместное применение этих эмульгаторов привело к тому, что в течение 10 суток малоновый диальдегид в образце № 2 практически не накапливался (рис. 3), а гидролиз липидов наблюдался

(рис. 1), что обусловлено проявлением антиоксидантных свойств сапонидами солодки и соответствует [7].

**Заключение.** Проведенные исследования показали, что введение в маргарины и спреды сапонинов солодки и антиоксидантных витаминов переводит их в продукты функционального питания с пролонгированным сроком годности. Доля таких продуктов в рационе питания должна повышаться, в первую очередь, за счет их популяризации и расширения ассортимента, а также повышения качества и привлекательности. Маргаринам и спредам могут придаваться разнообразные вкусовые оттенки, отвечающие любым запросам потребителей, а благодаря реологическим свойствам этих продуктов могут быть использованы всевозможные виды упаковки, обеспечивающие сохранность продукции и удобство потребления.

### Литература

1. Колесникова, С. В. Спреды с функциональными добавками – новый шаг в развитии продукта / С. В. Колесникова, А. В. Алексеевко // Молочная промышленность. – 2012. – № 3. – С. 55–56.
2. Васильева, И. С. Стероидные гликозиды растений и культуры клеток диоскореи, их метаболизм и биологическая активность / И. С. Васильева, В. А. Пасешниченко // Успехи биологической химии. – 2000. – Т. 40. – С. 153–204.
3. Юдина, Т. П. Научное обоснование технологии функциональных продуктов питания с использованием растительных сапонинов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.01 / Т. П. Юдина; Моск. гос. ун-т техн. и упр. – М., 2009. – 47 с.
4. Масла растительные. Методы определения кислотного числа: ГОСТ Р 52110–2003. – Введ. 01.06.04. – М.: Стандартинформ, 2003. – 8 с.
5. Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа: СТБ ГОСТ Р 51487–2001. – Введ. 01.11.02. – Минск: Госстандарт, 2001. – 12 с.
6. Стальная, И. Д. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты / И. Д. Стальная, Т. Г. Гаришвили // Современные методы в биохимии / под ред. В. Н. Ореховича. – М.: Медицина, 1977. – С. 66–68.
7. Aruoma, O. I. Extracts as antioxidant prophylactic agents / O. I. Aruoma // Int. News Fats, Oils and Relat. Mater. – 1997. – Vol. 8, No. 12. – P. 1236–1242.

Поступила 05.03.2013

УДК 577.322.24

Д. О. Дормешкин, магистрант (БГТУ);

В. Н. Леонтьев, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);

И. Г. Ивашкевич, кандидат химических наук (ИБОХ НАН Беларуси);

А. А. Гилеп, кандидат химических наук, заведующий лабораторией (ИБОХ НАН Беларуси)

### ПОЛУЧЕНИЕ РЕКОМБИНАНТНЫХ FAB-ФРАГМЕНТОВ АНТИТЕЛ, СПЕЦИФИЧНЫХ К КОРТИЗОЛУ

В данной работе проведено молекулярное клонирование генов, кодирующих структуру иммуноглобулинов мыши, специфично связывающих стероидный гормон кортизол. Для этого сконструированы праймеры, охватывающие все семейство генов, кодирующих структуру иммуноглобулинов класса G. Созданы молекулярно-генетические конструкции для эффективной экспрессии рекомбинантных антител в клетках *Escherichiacoli*. Проведена гетерологическая экспрессия Fab-фрагментов антител. Рекомбинантный белок получен в гомогенном состоянии.

The paper dwells upon the molecular cloning of genes coding the structure of mouse immunoglobulins, which can specifically bind steroid hormone cortisol. For these purposes primers, covering all families of genes, which code the structure of immunoglobulins G and molecular-genetic constructions for effective expression of recombinant antibodies in *Escherichiacoli*, were constructed. Heterologous expression of Fab-fragments was performed. Recombinant protein has been isolated in homogenous state.

**Введение.** Кортизол (рис. 1) является одним из важнейших стероидных гормонов и необходим для поддержания многих функций организма. Как и другие глюкокортикостероиды, кортизол синтезируется в пучковой зоне коры надпочечников из общего предшественника холестерина [1]. Измерение уровня стероидного гормона кортизола в крови имеет большое значение для мониторинга функции гипофиза и коры надпочечников. В настоящее время существует большое множество диагностических систем для количественного определения кортизола в биологических жидкостях. Большинство из них так или иначе используют принцип аффинного узнавания кортизола соответствующими антителами (иммуноглобулинам). Актуальной задачей является улучшение функциональных свойств узнающего модуля диагностических систем, а также удешевление их себестоимости. Один из возможных путей решения этой задачи – использование рекомбинантных антител, обладающих более широким спектром свойств по сравнению с полноформатными антителами.

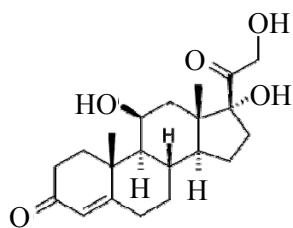


Рис. 1. Структурная формула кортизола

Иммуноглобулины – семейство гликопротеинов, представленных в плазме крови и

тканевых жидкостях позвоночных, способных распознавать и связывать чужеродные для организма вещества (антигены). Участок антигена, с которым взаимодействует антитело, называется эпитопом, а участок антитела, за счет которого оно взаимодействует с антигеном, – паратопом [2].

У высших млекопитающих иммуноглобулины представлены пятью классами IgG, IgM, IgA, IgE и IgD. Наибольший практический интерес представляет самый распространенный класс – IgG, который представлен в организме человека четырьмя подклассами (изотипами): IgG1, IgG2, IgG3 и IgG4.

Иммуноглобулин представляет собой мультимерный белок, состоящий из двух идентичных тяжелых цепей и двух легких (рис. 2).

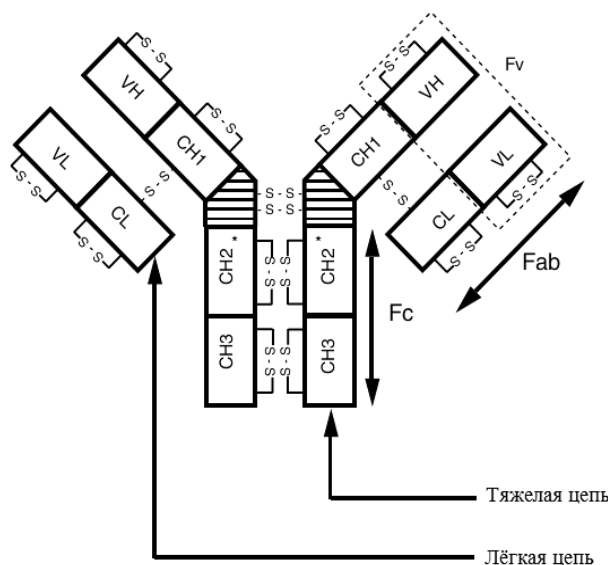


Рис. 2. Строение молекулы иммуноглобулина

Молекула иммуноглобулина условно может быть разделена на две функциональных субъединицы – Fab-фрагмент (fragment-antigenbinding) и Fc-фрагмент (fragment crystallizable). Fc-фрагмент состоит из двух пар константных доменов (CH2 и CH3) и отвечает за взаимодействие с клеточными рецепторами при активации иммунного ответа, а также с белками системы комплимента. Fab-фрагмент участвует в распознавании антигена и состоит из одного вариабельного участка (VL и VH) и одного константного (CL и CH1). Между собой отдельные полипептидные цепи связаны дисульфидными связями и нековалентными взаимодействиями [3]. Кроме того, на уровне CH2 участка молекула гликозилирована.

С развитием молекулярно-генетических технологий широкое распространение получили мини-антитела: Fab- (fragment antigen binding) и scFv- (single chain fragment variable) фрагменты, которые способны специфично связывать антиген, но обладают большей проникающей способностью, чем полноразмерные антитела [4]. Fab-фрагмент представляет собой белок массой 50 кДа, состоящий из участка тяжелой цепи (VH и CH1) и легкой цепи, соединенных вместе дисульфидными связями и нековалентными взаимодействиями. Фрагмент, состоящий только из вариабельных участков (VH и VL), соединенных между собой пептидным линкером, представляет собой scFv-фрагмент и обладает молекулярной массой 15 кДа. Рекомбинантные мини-антитела могут быть получены в бактериальной системе экспрессии, в отличие от полноразмерных иммуноглобулинов, Fc-домен которых гликозилирован и, соответственно, требует систем посттрансляционной модификации [5]. Структурой и, соответственно, физико-химическими свойствами фрагментов антител легко манипулировать на генном уровне, и они могут быть превращены в полноразмерные антитела для приобретения эффекторных функций [5, 6].

**Основная часть.** Основной задачей являлось получение высокоаффинных Fab-фрагментов антител к стероидному гормону кортизолу.

Моноклональные антитела, продуцируемые гибридомами 5Г-Н2 (получены в Лаборатории химии белковых гормонов ИБОХ НАН Беларуси) способны специфично связывать стероидный гормон кортизол. Однако использование гибридных линий, продуцирующих моноклональные антитела, имеет ряд существенных недостатков, к которым относятся нестабильность клеточных линий, высокая цена культивирования, невозможность проведения генно-инженерных манипуляций с генами иммуноглобулинов [5]. Кроме того, полученные

по гибридной технологии антитела могут содержать примеси иммуноглобулинов мыши, которые повышают вероятность ложных результатов при использовании в диагностических системах. Все эти ограничения можно обойти, используя рекомбинантные антитела, полученные с помощью генно-инженерных методов и экспрессируемые в бактериальной системе.

Первым этапом было выделение тотальной РНК из гибридом 5Г-Н2, продуцирующих специфические антитела к стероидному гормону кортизолу. Тотальная РНК выделялась с помощью набора SV Total RNA Isolation (Promega) и использовалась сразу для постановки реакции обратной транскрипции с олиго-(dT)<sub>18</sub> праймерами для получения кДНК (использовался набор реагентов «Реверта-Л» ЦНИИ Эпидемиологии Роспотребнадзора).

Полученная кДНК использовалась к качестве матрицы для амплификации генов, кодирующих структуры тяжелой и легкой цепи иммуноглобулинов. На основе анализа литературных данных [7, 8] и нуклеотидных последовательностей иммуноглобулинов из базы данных *IMGT.org* были сконструированы специфические вырожденные праймеры, охватывающие все разнообразие генов кДНК, кодирующих легкие и тяжелые цепи иммуноглобулинов класса G мыши. Амплификация проводилась в амплификаторе BioRad T100 при следующих условиях: денатурация 94°C 4 мин; 30 циклов – денатурация 94°C 1 мин, отжиг 55°C 1 мин, элонгация 72°C 1 мин. Заключительный этап элонгации –72°C 10 мин.

Амплифицированные фрагменты разделяли методом гель-электрофореза в 2%-ном агарозном геле с использованием TAE-буфера в присутствии бромистого этидия (результаты регистрировали с помощью видеосистемы Gel Imager 2 («Vilber Lourmat»)). В каждом случае проводили положительный и отрицательный контроль амплификации.

После ПЦР продукты амплификации клонировали в вектор pXcmknl2 и секвенировали для подтверждения правильности последовательности клонированной ДНК (определение нуклеотидной последовательности проводили с использованием наборов «ABI PRISM BigDye Terminator v3.1 Ready Reaction Cyclor Sequencing Kit», «Big Dye X Terminator Purification Kit» и секвенатора Applied Biosystems 3130). Секвенирование показало, что клонированная тяжелая цепь относится к типу G2a, что согласуется с изотипом продуцируемых гибридомой антител, а легкая цепь – к типу к.

Для экспрессии Fab-фрагментов антител использовался специально сконструированный



плазмидный вектор pCW-Fab, обеспечивающий высокий уровень экспрессии рекомбинантных антител в периплазматическом пространстве *Escherichiacoli* [3, 9].

Для проведения препаративной экспрессии использовались клетки *E. coli* DH5 $\alpha$ , трансформированные бицистронным вектором pCW-Fab, содержащим клонированные гены Fab-домена.

Культивирование клеток *E. coli* DH5 $\alpha$  проводилось на ТВ среде. Индукция клеточной культуры к синтезу белка осуществляли с помощью IPTG (изопропил- $\beta$ -D-1-тиогаллактопиранозид), запускающего транскрипцию посредством индукции лактозного оперона.

Клетки разрушали с использованием гомогенизатора Emulsiflex-C5 при добавлении детергента (CHAPS), ингибитора сериновых протеаз (PMSF) и  $\beta$ -меркаптоэтанола. Центрифугированием отделяли разрушенные клетки. Супернатант наносили на хроматографическую колонку с ProteinA сефарозой. ProteinA – белок, экспрессирующийся в клетках золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* и способный аффинно связывать СН1 домен тяжелой цепи иммуноглобулинов. Это позволяет использовать метод аффинной хроматографии для выделения рекомбинантных Fab-фрагментов (использовалась система выделения и очистки белков Bio-Rad «Bio-Logic»).

Гомогенность полученного белка контролировалась с помощью ПААГ электрофореза в денатурирующих условиях, который показал наличие двух полипептидных цепей с ожидаемой молекулярной массой, что подтверждает эффективность созданных конструкций. Функциональная активность рекомбинантных Fab-фрагментов антител требует дальнейшего изучения.

**Заключение.** Проведено молекулярное клонирование генов, кодирующих структуру иммуноглобулинов мыши, специфичных к кортизолу. Результаты секвенирования подтвердили принадлежность клонированных фрагментов к классу иммуноглобулинов. Созданные молекулярно-генетические конструкции позволили провести гетерологическую экспрессию рекомбинантных Fab-фрагментов в клетках *E. coli*. Получен рекомбинантный белок в гомогенном состоянии с соответствующей ожиданиям молекулярной массой. Свойства полученных Fab-фрагментов антител требуют дальнейшего изучения.

*Коллектив авторов выражает благодарность Лаборатории химии белковых гормонов и лично доктору химических наук Свиридову О. В. и кандидату химических наук Ивашкевич И. Г. за любезно предоставленные клеточные линии гибридом 5Г-Н2.*

### Литература

1. Spironelli, C. Cortisol and ACTH plasma levels in maternal filicides and violent psychiatric women / C. Spironelli, F. J. Gradante // *Psychiatr Res.* – 2013. – Vol. 47. – P. 622–627.
2. Иванов, В. Т. Белки иммунной системы. учеб. пособие / В. Т. Иванов; Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина. – М.: ИБХРАН, 1997. – 114 с.
3. Buchner, J. Renaturation, purification and characterization of recombinant Fab-fragments produced in *Escherichia coli* / J. Buchner, R. Rudolph // *Biotechnology (NY)*. – 1991. – Vol. 9 (2). – P. 157–162.
4. Ahmad, Z. A. scFv Antibody: Principles and Clinical Application / Z. A. Ahmad, S. K. Year, M. Hamid // *Clinical and Developmental Immunology*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 3–17.
5. Dimitrov, D. S. Therapeutic antibodies: current state and future trends – is a paradigm change coming soon? / D. S. Dimitrov, J. D. Marks // *Methods in Molecular Biology*. – 2009. – Vol. 525. – P. 1–27
6. Jez, J. Significant Impact of Single N-Glycan Residues on the Biological Activity of Fc-based Antibody-like Fragments / J. Jez, A. Castilho, H. Steinkellner // *The Journal of Biological Chemistry*. – 2012. – Vol. 29. – P. 24313–24319.
7. Strebe, N. Cloning of Variable Domains from Mouse Hybridoma by PCR / N. Strebe, D. Moosmayer, S. Dubel // *Antibody Engineering*. – 2010. – Vol. 1. – P. 3–14.
8. Rohatgi, S. Systematic design and testing of nested (RT-)PCR primers for specific amplification of mouse rearranged/expressed immunoglobulin variable region genes from small number of B-cells / S. Rohatgi, P. Ganju, D. Sehgal // *Journal of Immunological Methods*. – 2008. – Vol. 330. – P. 205–219.
9. Rapid two-step purification of a recombinant mouse Fab fragment expressed in *Escherichia coli* / H. Wlad [et al.] // *Prot. Ex. Pur.* – 2001. – No. 22(2). – P. 325–329.

*Поступила 27.02.2013*

# РЕФЕРАТЫ

---

УДК 621.74.015

Прокопчук Н. Р., Горщарик Н. Д., Ключев А. Ю., Рожкова Е. И., Козлов Н. Г., Скаковский Е. Д. **Получение и исследование физико-химических свойств модифицированных канифолей и модельных составов на их основе** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология органич. в-в и биотехнология. – С. 3–7.

Приводятся результаты исследований модельных составов для точного литья с использованием в их рецептурах модифицированных канифолей. В зависимости от применяемых модификаторов канифоли и условий получения можно изготавливать модельные составы с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Использование модифицированной канифоли в модельных композициях открывает широкие перспективы для разработки и выпуска новых модельных составов на химических предприятиях Беларуси.

Табл. 6. Библиограф. – 12 назв.

УДК 667.621.3

Суховило Н. П., Ткачѳв С. М. **Энергия взаимодействия в надмолекулярных образованиях смолисто-асфальтеновых веществ** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 8–12.

В статье приведен ход математических преобразований известных фундаментальных зависимостей и методический подход к оценке энергии межмолекулярных взаимодействий агрегатов смолисто-асфальтеновых частиц различных масштабных уровней, в основе которого лежат данные по вискозиметрии модельных растворов смолисто-асфальтеновых веществ в ароматических углеводородах (в частности, в  $\alpha$ -метилнафталине). Приведены результаты расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий в смолисто-асфальтеновых комплексах. Высказано предположение, что формирование торообразных самоподобных частиц на различных масштабных уровнях происходит самопроизвольно. Движущей силой самоорганизации дисперсных частиц смолисто-асфальтеновых веществ на каждом этапе их агрегации является, по-видимому, образование структур, которым соответствует наименьшая внутренняя энергия.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 665.637.8

Шрубок А. О., Грушова Е. И., Пасько Т. Н. **Модификация нефтяного гудрона высокодисперсной углеродсодержащей добавкой** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 13–17.

Изучено влияние модификатора нефтяного гудрона – высокодисперсной углеродсодержащей добавки – на скорость процесса окисления и качество получаемых окисленных битумов. Установлены зависимости температуры размягчения полученных битумов от продолжительности окисления. Определены пенетрация и индекс пенетрации окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья. Определены релаксационные характеристики окисленных битумов: установлены зависимости времени релаксации и ширины температурного интервала от продолжительности процесса окисления. Установлено, что скорость процесса получения окисленных битумов растет с увеличением количества введенного модификатора за счет сокращения индукционного периода.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.1:541.68

Шуляк И. В., Грушова Е. И., Паськова А. Н. **Вискозиметрическое исследование водных и водно-солевых растворов полиэтиленгликолей** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 18–21.

Проведен комплексный анализ состояния макромолекул ПЭГ различной молекулярной массы в водных и водно-солевых растворах. Определены характеристические вязкости с использованием различных линейных экстраполяционных уравнений, температурные коэффициенты, константы, характеризующие межмолекулярное взаимодействие в данных системах. Показано влияние температуры, электролитов на термодинамические свойства в системах ПЭГ – вода и ПЭГ – водно-солевой раствор.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 14 назв.

УДК 622.765

Карпенко О. В., Грушова Е. И., Шуляк И. В., Паськова А. Н., Бахмутская Л. В., Турко М. Р. **Применение парафинсодержащих эмульсий в качестве аполярного сорбента в процессе сильвиновой флотации** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 22–24.

Исследование посвящено изысканию более доступных аполярных реагентов парафинового основания для применения их в процессе флотационного обогащения калийных руд, а также совершенствованию формы, в которой вводится реагент в процесс флотации. Установлено, что введение нефтепродуктов парафинового основания во флотационную систему в виде эмульсий обеспечивает извлечение хлорида калия на уровне, сопоставимом с аналогичным показателем промышленного процесса.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 3 назв.

УДК 665.662.3

Шариф А. С., Грушова Е. И. **Влияние полярных растворителей на прямую перегонку нефти** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 25–28.

Предложено использовать для активации нефтяного сырья добавки полярных органических растворителей. Показано, что для предварительной оценки активирующего действия добавок можно использовать результаты сопоставительного анализа свойств асфальтенов, выделенных из образцов нефти, не содержащих и содержащих добавку, до перегонки.

Табл. 3. Библиогр. – 12 назв.

УДК 678.7

М. М. Ревяко, А. Ф. Петрушеня, В. В. Яценко. **Способ повышения адгезионных свойств в композиционных материалах на основе шпона и термопластов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 29–32.

В статье рассмотрены вопросы создания слоистых композиционных материалов на основе древесного шпона с использованием в качестве связующего полиолефиновых пленок. Рассмотрены проблемы совмещения компонентов, различающихся по природе. Поставленные цели по созданию композиционных материалов достигаются модификацией полимерного связующего. Проведена оценка адгезионных свойств по измерению краевого угла смачивания и адгезионной прочности, определены их зависимости от концентрации модифицирующих добавок.

Ил. 5. Библиогр. – 10 назв.

УДК 667.633.2

Журавлева М. В., Иванова Н. П., Жарская Т. А., Крутько Э. Т. **Защитные свойства модифицированных эпоксидных покрытий** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 33–38.

Статья посвящена разработке и исследованию новых пленочных материалов на основе эпоксидных смол с улучшенными свойствами. Оценка защитных свойств определяется электрохимическими, а также физико-механическими методами исследования, что дает наиболее полное представление о коррозионных процессах, протекающих под лакокрасочной пленкой. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 678.074

Журавлева М. В., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. **Модификация полиамида-6 N,N'-бис-малеамидокислотой** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 39–44.

Статья посвящена получению и исследованию композиций на основе промышленно производимого полиамида-6, модифицированного N,N'-бис-малеамидокислотой мета-фенилендиамин. Наличие в макромолекулах полиамидов реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминогрупп групп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров. В результате использование в качестве модифицирующей добавки в системе алифатического полиамида-6 бис-амидокислоты обеспечивает улучшение прочностных свойств и термических характеристик полимерного материала.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 13 назв.

УДК 678.029.46

Долинская Р. М., Свицерская Т. Д., Щербина Е. И., Прокопчук Н. Р., Марусова С. Н., Русецкий Д. В. **Отходы резиновых производств – перспективный материал для создания новых изделий** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 45–47.

Статья посвящена исследованию возможности использования отходов резиновой промышленности – резиновой крошки – в составе эластомерных композиций. Изучено влияние размера крошки на свойства композиционного материала. В работе показано, что дисперсность резиновой крошки оказывает влияние на свойства резиновых изделий. Установлено, что для изготовления эластомерного композиционного материала целесообразно использовать крошку фракции 0,5–1,0 мм, так как применение крошки более мелкой фракции увеличивает себестоимость получаемых изделий, а использование крупных частиц приводит к ухудшению физико-механических показателей.

Табл. 3. Библиогр. – 1 назв.

УДК 541.18

Сазановец М. А., Игнатенко А. В. **Метод анализа скорости седиментации частиц в водных средах** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 48–50.

В статье проведен анализ скорости седиментации частиц в водных средах с использованием видеoinформации и обработки цифровых изображений. Кинетику седиментации частиц в модельных суспензиях и сточной воде изучали гравиметрическим методом, а также методом видеозаписи осаждения частиц с помощью цифровой фотокамеры с последующей обработкой изображений в компьютерной программе *Adobe Photoshop CS3*. В результате проведенной работы установлено, что анализ гистограмм изменения яркости изображений позволяет быстро и с меньшей трудоемкостью, чем в гравиметрическом методе, определить скорость седиментации частиц в водных средах.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 667.633.26

Винглинская Е. И., Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л. **Исследование возможности синтеза алкидно-стирольных смол в Республике Беларусь** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 51–58.

Статья посвящена возможным методам синтеза алкидно-стирольных смол, рецептурам, а также областям применения данных пленкообразователей в лакокрасочном производстве. В статье выделены основные закономерности, используя которые, можно в дальнейшем получить отечественные алкидно-стирольные смолы. Возможность производства алкидно-стирольных смол на химических предприятиях Республики Беларусь открывает широкие перспективы для создания быстросохнущих лакокрасочных материалов естественной сушки, что приведет к импортозамещению белорусскими предприятиями, обеспечит экономию энергоресурсов и соответственно повысит конкурентоспособность продукции предприятий за счет удешевления процесса окраски.

Табл. 6. Ил. 6. Библиогр. – 15 назв.

УДК 544.77:661.185

Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Фирсова Л. Д., Ивинская П. В. **Поверхностно-активные и пенообразующие свойства препарата Genapol LRO в присутствии поливинилпирролидона** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 59–62.

Изучены поверхностно-активные свойства систем «вода – препарат Genapol LRO», «вода – поливинилпирролидон», «вода – препарат Genapol LRO – поливинилпирролидон» в зависимости от количества компонентов. Установлено, что поливинилпирролидон является поверхностно-неактивным веществом, а поверхностная активность препарата Genapol LRO составляет  $32,9 \text{ (Дж} \cdot \text{л)} / (\text{м}^2 \cdot \text{моль})$ . Определена пенообразующая способность водных растворов препарата ПАВ в области концентраций 0,02–50,00 г/л. Во всем интервале концентраций получены высокоустойчивые пены и подтверждено, что препарат Genapol LRO выполняет одновременно функции пенообразователя и стабилизатора. Для растворов препарата ПАВ 2,0 г/л изучено влияние поливинилпирролидона на их способность к пенообразованию и стабилизации пен. Определена область расхода поливинилпирролидона, обеспечивающая получение гигиенических моющих средств в соответствии с требованиями СТБ 1675–2006.

Ил. 5. Библиогр. – 10 назв.

УДК 678.073

Карпович О. И., Наркевич А. Л., Купраш Е. А. **Намотка цилиндрических изделий и криволинейных стержней из армированного полиэтиленерефталата** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 63–65.

Разработаны основы, проанализированы закономерности и оценены параметры одностадийного процесса намотки цилиндрических и криволинейных изделий из вторичного полиэтилентерефталата. Получены экспериментальные образцы цилиндрических и овальных изделий. Разработана методика оценки параметров процесса намотки по критериям пропитки и консолидации. Разработанная методика может быть использована для определения оптимальных режимов намотки цилиндрических и криволинейных изделий армированной лентой на основе термопластичных связующих.

Ил. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.023

Кордикова Е. И., Спиглазов А. В., Чиркун Д. И., Купраш Е. А. **Утилизация изделий из волокнистого композиционного материала** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 66–68.

Предложен способ переработки стеклопластиков для получения волокнистой составляющей, применяемой в качестве армирующего наполнителя для изготовления вторичных композиционных материалов. Теоретически показано и экспериментально подтверждено влияние режимов работы ударно-центробежной мельницы для получения волокнистой составляющей с наибольшим содержанием волокон с длиной больше эффективной. Полученные аналитические зависимости могут быть использованы для разработки конструкции элементов мельницы, а также при оптимизации режимов процесса измельчения.

Табл. 1. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.6

Спиглазов А. В., Кордикова Е. И., Карпович О. И., Калинка А. Н. **Совмещение волокнистого наполнителя с термопластичными полимерами** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 69–71.

Предложен эффективный и экономически выгодный способ совмещения волокнистой композиции из отходов стеклопластика и термопластичных полимеров. В качестве смесителя компонентов используется дисковый экструдер. Исследована и доказана эффективность предложенного решения. Получены вторичные композиционные материалы, имеющие более высокие значения физико-механических свойств, более длинные волокна в своем составе по отношению к аналогичным материалам, полученным в червячном экструдере.

Табл. 1. Библиогр. – 3 назв.

УДК 543.3:544.35

Ветохин С. С., Подорожня И. В., Ненартович И. В. **Инертные наполнители при измерении активности воды** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 72–74.

Работа посвящена инертным наполнителям, необходимым при измерении показателя «активность воды» в жидких пищевых продуктах методом точки росы на охлаждаемом металлическом зеркале. Помимо стандартного порошка целлита, рекомендованного производителем и применявшегося в работе анализатора активности Rogemeter RM-10, рассмотрены медицинские сорбенты, глинистые минералы, керамические изделия, пищевые волокна, инертные неорганические вещества. Показано влияние на величину активности воды вида пористого наполнителя как в сухом, так и во влажном состояниях. В качестве наиболее эффективных заменителей целлита рекомендованы: активированный уголь, лигнин гидролизный, каолин, силикагель, тертый красный и огнеупорный кирпич, осколки керамической плитки.

Табл. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 614.83:665

Радченко Ю. С. **Анализ риска эксплуатации нефтеперерабатывающих объектов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 75–77.

В работе приведена последовательность проведения анализа риска установок нефтепереработки. Рассмотрены возможности использования существующих методов оценки последствий аварийных ситуаций на установках нефтеперерабатывающих предприятий и методы оценки вероятности возникновения и развития аварийной ситуации. Предложены различные мероприятия, направленные на обеспечение требуемого уровня безопасности объектов нефтепереработки.

Библиогр. – 3 назв.

УДК 547.786+577.175.24

Антоневич И. П., Каток Я. М. **Синтез некоторых изоксазолин-, изоксазол- и пиразолкарбоновых кислот как предшественников новых 1,2-диацил-1-алкилгидразинов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 78–84.

Осуществлен синтез ряда изоксазолин-, изоксазол- и пиразолкарбоновых кислот или их сложных эфиров посредством реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения соответствующих нитрилоксидов или диазометана к ненасыщенным диполярофилам. Полученные соединения представляют интерес как предшественники новых 1,2-диацил-1-алкилгидразинов, перспективных в качестве высокоселективных инсектицидов.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 547.786.3+547.514.4

Антоневич И. П., Нестерова С. В. **Синтез некоторых фторфенильных 4-оксоциклопента[*d*]изоксазолинов и их диоксолановых производных** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 85–90.

Осуществлен синтез ряда новых фторфенильных 4-оксоциклопента-[*d*]изоксазолинов и их диоксолановых производных. Синтезированные соединения являются предшественниками циклических β-трикетонов, которые представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества, а также интермедиаты в полном синтезе фторсодержащих простаноидов.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 13 назв.

УДК 547.514.4+547.786.3

Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. **Синтез и восстановительное расщепление 3-(2-фторфенил)- и 3-(4-фторфенил)-циклопент-5-ен[*d*]изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 91–95.

Фторсодержащие 3-арилциклопент-5-ен[*d*]изоксазолины получены в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения циклопентадиена и ароматических нитрилоксидов. Восстановительное расщепление данных изоксазолинов под действием никеля Ренея в трифторуксусной кислоте привело к образованию соответствующих ацилциклопентенов наряду с ацилциклопентанами. Синтезированные соединения являются предшественниками новых простаноидов, а также аналогами циклических β-трикетонов с фторсодержащей боковой ацильной цепью.

Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 687.552.3

Бондаренко Ж. В., Эмелло Г. Г. **Разработка компонентного состава маски для волос** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 96–99.

Выбраны компоненты для получения косметической эмульсии на основании анализа их функциональной принадлежности в составе косметического средства. Диспергационным методом по способу «горячий / горячий» получены образцы эмульсий различного компонентного состава. Определены их основные органолептические и физико-химические показатели. Проведен анализ полученных закономерностей и выбран предпочтительный состав. На его основе получен и испытан образец маски для волос. Анализ показал, что косметический продукт по органолептическим и физико-химическим показателям соответствует требованиям СТБ 1673–2006.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 20 назв.

УДК 542.943.2:547.514.4:547.786.3

Антоневич И. П., Нестерова С. В. **Транс-гидроксилирование ряда циклопент-5-ен[*d*]изоксазолинов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 100–104.

Титульная реакция была изучена как вариант функционализации циклопентанового кольца циклопент-5-ен[*d*]изоксазолинов – ключевых интермедиатов в полном синтезе азот- и кислородсодержащих простаноидов в рамках нитрилоксидного подхода. В результате последовательно протекающих реакций окисления, расщепления эпоксидов, гидролиза образующихся моноэфиров и/или ацилирования с хорошими выходами были выделены соответствующие транс-5,6-дигидроксициклопентаноизоксазолины или их ацильные производные. Синтезированные соединения являются интермедиатами в полном синтезе аналогов простагландинов (ПГ), а также представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества.

Библиогр. – 11 назв.

УДК 658.6

Заяц Н. И., Хрол Ю. Н. **Статистическое управление процессами** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 105–108.

В статье дан обзор статистических методов управления процессами и возможностей их использования для решения проблем качества выпускаемой продукции. Дана характеристика изменчивости технологического процесса и ее влияния на качество выпускаемой продукции, описаны случаи, требующие вмешательства в

технологический процесс. Рассмотрены различные виды контрольных карт Шухарта: простые контрольные карты по количественному и альтернативному признакам, с предупреждающими границами, кумулятивных сумм, экспоненциально взвешенных скользящих средних. Помимо одномерных контрольных карт, в статье рассмотрены многомерные контрольные карты Хоттеллинга и кумулятивных сумм, которые находят применение для контроля многопараметрического технологического процесса. Описаны области использования различных видов контрольных карт.

Ил. 2. Библиогр. – 9 назв.

УДК 678.2:614.841.41

Костюченко М. А., Ревяко М. М. **Разработка полиамидной трудновоспламеняемой композиции с улучшенной перерабатываемостью** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 109–112.

Статья описывает влияние снижения содержания комбинированного антипирена (триазин и красный фосфор) и функционализированного антипирена на эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полиамида-6, а также их технологичность при переработке методом экструзии. Оптимальная по составу и конечным свойствам полиамидная композиция предлагается для использования в производстве гофрированных трубок электрических жгутов.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.046.9

Мяделец В. В., Касперович А. В., Фарафонов В. Н. **Применение кремнийсодержащих соединений в технологии переработки вулканизованных отходов на основе бутадиен-нитрильных каучуков** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 113–116.

Исследованы основные технологические и эксплуатационные характеристики эластомерных композиций, наполненных немодифицированным и модифицированным измельченным вулканизатом. Показано, что применение измельченных вулканизатов, модифицированных кремнийсодержащими соединениями Perkasil и силаном, в эластомерных композициях может позволить получать вулканизаты с лучшими технологическими, физико-механическими и эксплуатационными показателями в сравнении с резинами, наполненными немодифицированным измельченным вулканизатом.

Табл. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.029.46

Седых В. А., Воротягин А. Ю., Кузнецова Е. С., Усс Е. П. **Свойства наполненных композиций на основе эмульсионного ПВХ** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 117–120.

Установлено влияние содержания мела на технологические и технические свойства пластизоля и пластика эмульсионного ПВХ, используемого при изготовлении детских игрушек. Изучена реология наполненного мелом пластизоля и пластика. Исследована стабильность наполненных мелом пластизолов. Приведены упруго-прочностные свойства наполненных пластикатов ПВХ.

Табл. 6.

УДК 678.742.2

Карманова О. В., Шутилин Ю. Ф., Пименова Ю. А., Шашок Ж. С. **Особенности сшивания каучуков в присутствии композиционных активаторов вулканизации** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 121–125.

Изучены особенности структурирования полидиенов вулканизирующими системами на основе композиционных активаторов вулканизации. По анализам результатов исследования вулканизационных свойств композиций и упруго-прочностных показателей резин установлено, что модификация оксида цинка как основы образования действительных агентов вулканизации приводит к увеличению активных центров вулканизации и, как следствие, к увеличению скорости вулканизации каучуков и улучшению физико-механических показателей резин.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 678.028.2:51.001.57(045)

Карманова О. В., Молчанов В. И., Мозгалёв В. В., Паршута Д. О. **Разработка математической модели вулканизации двухфазных полимерных систем** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 126–129.

В ходе исследования кинетики вулканизации двухфазных эластомерных композитов была разработана новая кинетическая модель, позволившая объяснить неоднородность формирующейся в этом процессе сетки

вулканизационных связей. В численных экспериментах показано, что средняя степень сшивания всей системы возрастает медленнее, чем при вулканизации в отсутствие диффузии вулканизирующих веществ, а скорость вулканизации и общая степень сшивания композита в целом снижается.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.028

Игуменова Т. И., Чичварин А. В., Ряскин Д. Ю., Вишневский К. В. **Исследование изменения свойств и микроструктуры поверхности пленочных связующих при модификации смесью фуллеренов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 130–133.

Исследованы изменения свойств и структуры стиролакрилового пленкообразующего полимера при его модификации смесью углеродных фуллеренов, обнаружена взаимосвязь между изменением поверхностного натяжения растворов полимера и изменением шероховатости поверхности отвержденных пленок при модификации. Определены физико-механические свойства нового состава мастики для обработки поверхности металлоконструкций. Разработаны рекомендации и проведена практическая апробация готовой продукции для герметизации швов строительных конструкций.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.029.46

Карманова О. В., Щербакова М. С., Борисовская Е. М., Прокопчук Н. Р. **Влияние условий обработки полиметилметакрилата на оптические и физико-механические свойства изделий** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 134–136.

Проведены исследования механических и оптических свойств полиметилметакрилатов, в том числе при добавлении вторичного сырья. Показана принципиальная возможность использования вторичных материалов при производстве изделий из ПММА. Установлено, что оптические свойства ухудшаются при введении вторичного ПММА более 10%.

Табл. 1. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.675

Шашок Ж. С., Касперович А. В., Прокопчук Н. Р., Каюшников С. Н. **Влияние рецептурного состава эластомерных композиций на упруго-деформационные свойства шинных резин** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 137–140.

В статье приведены результаты исследований эластомерных композиций на основе натурального каучука, содержащих Vulcuren VPKA-9188. Данный ингредиент используют в качестве заменителя ускорителя серной вулканизации дифенилгуанидина. Введение исследуемого компонента позволяет снизить выделение анилина при эксплуатации резины, проводить вулканизацию с высокой скоростью и практически без реверсии. Анализ результатов исследований, полученных для резин, отличающихся составом вулканизирующих систем, показал, что структура вулканизатов практически не различается, а показатели по сопротивлению разрастанию трещин при многократном изгибе различаются в 1,1–1,4 раза. Такое различие, вероятно, связано с природой и плотностью поперечных связей, образующихся в объеме эластомерной композиции в процессе вулканизации. Применение исследуемого ингредиента в серийных рецептурах шинных резин требует корректировки состава и дозировки вулканизирующей системы.

Табл. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 678.046.8

Полоник В. Д., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. **Свойства эластомерных композиций с фторсодержащей добавкой** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 141–144.

Исследовано влияние продукта пиролитического синтеза политетрафторэтилена марки «Форум» на свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50. Выявлено, что модифицирующая добавка способствует снижению вязкости эластомерных композиций, ускорению процессов релаксации и вулканизации, повышению теплостойкости и сопротивления истиранию вулканизатов.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 667.633.2

Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р. **Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 145–149.



Статья посвящена вопросам получения и исследования свойств материалов на основе промышленно производимых полиимидов различного химического строения, в том числе и химически модифицированных реакционноспособными полифункциональными соединениями, которые в настоящее время применяются в различных отраслях новой техники и технологии. Наличие в макромолекулах полиамидокислот реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминогрупп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения полиимидных материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров, что расширяет области их практического использования.

Библиогр. – 22 назв.

УДК 665.52:581.135.51:543.544:582.475

Ламоткин С. А., Климчик Г. Я., Малаховская Г. В., Попина О. А. **Сравнительный анализ составов эфирных масел некоторых интродуцированных видов деревьев рода *Abies*** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 150–152.

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел, обеспечивающие выход всех компонентов с содержанием свыше 0,01%. Методом гидродистилляции получены эфирные масла различных видов пихты, произрастающих в одинаковых климатических и природных условиях. Выполнен качественный и количественный анализ выделенных эфирных масел. В составе эфирного масла идентифицировано 38 компонентов. Полученные данные могут быть использованы для практического применения эфирных масел пихты.

Табл. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 665.52:581.135.51:543.544.33:582.475

Малаховская Г. В., Ламоткин С. А., Владыкина Д. С., Попина О. А. **Разработка проекта методики контроля качества эфирного масла ели европейской методом газожидкостной хроматографии** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 153–155.

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел, обеспечивающие выход всех компонентов с содержанием свыше 0,01%. Методом гидродистилляции получены эфирные масла 10 образцов ели европейской, произрастающих в одинаковых почвенно-климатических условиях дендропарка УП «Бровки». Выполнен качественный и количественный анализ выделенных эфирных масел. В составе эфирного масла идентифицировано свыше 50 компонентов. По полученным статистическим данным рассчитаны: среднее квадратическое отклонение повторяемости, среднее квадратическое отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор», расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Табл. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 542.9:547.462.3

Флейшер В. Л., Андрюхова М. В., Макарова Д. С. **Синтез и свойства продукта взаимодействия канифоли и диэтилентриаминна** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 156–158.

Амиды смоляных кислот канифоли представляют собой перспективное сырье для использования в технологии бумаги и картона с целью повышения ее прочностных характеристик. Поэтому интерес представляет продукт взаимодействия смоляных кислот канифоли с диэтилентриамином.

В данной работе рассмотрено влияние температуры и продолжительности процесса взаимодействия смоляных кислот канифоли с диэтилентриамином на кислотное число целевого продукта. Определена температура плавления полученных амидов канифоли. Изучена термическая стабильность продукта взаимодействия абиединовой кислоты с диэтилентриамином и доказано с использованием ИК спектроскопии наличие в нем соответствующих функциональных групп.

Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 661.183.129

Дубина А. В., Марцунь В. Н. **Очистка формальдегидсодержащих сточных вод деревообрабатывающих производств** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 159–161.

Представлены результаты исследований сорбционных, окислительных и конденсационных способов очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий. Приведены экспериментальные данные по очистке сточных вод. Предложены способы очистки сточных вод от загрязняющих веществ.

Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.674

Касперович О. М., Яценко В. В., Ревяко М. М., Петрушеня А. Ф. **Регулирование свойств высоконаполненных древесных компаундов модифицированием термопластичной матрицы** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 162–164.

Современная тенденция производства новых материалов-заменителей дерева в Республики Беларусь связана с созданием высокотехнологичного наукоемкого производства экологически чистого материала – термопластичного древесно-полимерного композита (ДПК).

Основной проблемой создания высоконаполненных ДПК является то, что при введении древесных наполнителей значительно изменяется комплекс показателей механических и реологических свойств, в частности прочностных характеристик и показателя текучести расплава (ПТР) композиции. В работе были получены образцы ДПК из модифицированного термопласта и древесной муки с повышенными физико-механическими и реологическими характеристиками, приемлемыми для переработки таких композиций методами литья под давлением и экструзии.

Табл. 3. Библиогр. – 2 назв.

УДК 676.22.017:547.914

Гордейко С. А., Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Флейшер В. Л., Драпеза А. А., Андриюхова М. В., Макарова Д. С. **Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 165–168.

Азотсодержащие соединения синтезированы впервые на кафедре химической переработки древесины. Эти полимеры, в состав которых входят амино- и амидогруппы, отличаются от традиционных водорастворимостью, регулярностью и линейностью. Сущность получения исследуемых азотсодержащих соединений основана на химическом взаимодействии диэтилентриамина с канифолью и адипиновой (фумаровой) кислотой. Амино- и амидогруппы участвуют в образовании дополнительных упрочняющих связей. Проведенные испытания образцов бумаги, содержащие в своей композиции азотсодержащие соединения, показали, что новые синтезированные полимеры проявляют упрочняющее действие аналогично действию импортных соединений Maresin и Melapret.

Табл. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.038.22

Касперович Я. В., Жолнерович Н. В. **Исследование и оптимизация композиционного состава бумажных масс для производства тароупаковочных видов бумаги** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 169–172.

Статья посвящена изучению влияния композиционного состава бумажных масс на свойства бумаги из макулатуры. С применением метода математического планирования и решения задачи оптимизации установлено оптимальное содержание проклеивающего вещества и катионного крахмала в композиции бумажной массы, составляющее соответственно 0,109 и 0,5% от а. с. в. Показано, что для достижения требуемых значений разрывной длины 3700 м, поглощения энергии при разрыве 34,2 кДж/м<sup>2</sup>, пухлости 2,39 см<sup>3</sup>/г и удлинения 1,6 мм степень помола бумажной массы должна составлять 45°ШР.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 2 назв.

УДК 676.22.017

Щербакова Т. О., Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Муравейко П. В. **Свойства бумаги в зависимости от расхода синтетического наполнителя** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 173–175.

Показано, что замена природного наполнителя (сульфата бария) с размером частиц 1,50–2,00 мкм на синтетический с размером частиц 0,50–0,57 мкм позволяет придать бумаге требуемую белизну и разрывную длину при максимальном сохранении прочности бумажного листа. Установлено, что снижение размера частиц наполнителя от 1,50–2,00 до 0,50–0,57 мкм позволяет повысить степень удержания их в структуре бумаги за счет протекания процесса наполнения в условиях гетероадагуляции при одновременном протекании процесса пенитрации, что положительно отражается на ее печатных свойствах.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 2 назв.

УДК 676.038; 676.273.3

Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Касперович Я. В., Капуцкий Ф. Н., Шиман Д. И. **Влияние условий получения сополимеров стирола на свойства бумаги** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 176–178.

Установлено влияние условий получения упрочняющих добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на изменение физико-механических свойств бумаги. Полученные продукты полностью растворимы в воде и имеют анионный характер. Большой анионный характер имеет частично омыленный образец. Результаты термогравиметрического анализа показали, что большей устойчивостью к термохимической деструкции обладает полностью омыленный образец. При этом энергия активации составляет 117,2 кДж/моль.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 1 назв.

УДК 547.914:676.2.05

Николайчик И. В., Жолнерович Н. В., Черная Н. В. **Применение новых азотсодержащих смол в производстве технических видов бумаги** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 179–181.

Статья посвящена изучению влияния азотсодержащих смол на свойства технических видов бумаги. Показано влияние условий получения смол на гидрофобные и физико-механические свойства образцов бумаги из целлюлозы и макулатуры. Установлено, что эффективность действия исследуемых смол существенно зависит от вида волокнистого полуфабриката, используемого в композиции бумаги. Показано повышение эффективности упрочняющего действия исследуемых азотсодержащих смол при уменьшении мольного соотношения карбамид : формальдегид до 1 : 5,9.

Табл. 1. Ил. 10. Библиогр. – 1 назв.

УДК 674.815

Сычева Н. А., Хмызов И. А., Соловьева Т. В. **Влияние композиционного состава топливных пеллет на их показатели качества** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 182–184.

Настоящие исследования направлены на изучение влияния композиционного состава топливных пеллет на их показатели качества. Для получения экспериментальных образцов пеллет нами были использованы основные лесообразующие породы древесины – сосна, ольха и береза. Установлено, что пеллеты, полученные из древесины лиственных пород, уступают в механической прочности пеллетам, полученным из сосны. Технологическим решением данной проблемы явилось установление оптимального композиционного состава топливных пеллет и химическое активирование древесины лиственных пород. Наиболее высокие значения прочности топливных пеллет достигаются с применением крахмала. Результаты лабораторных исследований апробированы в промышленных условиях путем выпуска опытной партии топливных пеллет.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 662.641.033:622.638

Александрова А. Н., Тимошик Н. И., Хмызов И. А., Соловьева Т. В. **Влияние композиционного состава на показатели качества торфобрикетов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 185–188.

Статья рассматривает исследования по установлению влияния композиционного состава торфобрикетов, содержащих древесину лиственных пород (ольхи и березы), на их зольность, плотность и прочность. По полученным экспериментальным данным построены диаграммы Шеффе, наглядно иллюстрирующие влияние композиционного состава на каждый из показателей качества торфобрикетов. Решена компромиссная задача по поиску оптимального соотношения компонентов (торфа, ольхи и березы 64/26/10% соответственно) в составе торфобрикетов. Установлена возможность увеличения доли древесины в составе торфобрикетов до 36%.

Табл. 2. Рис. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 630\*232.322.4:634.739.1

Гордей Д. В., Морозов О. В., Терешкина Н. В., Гудинская О. В. **Содержание нитратов в плодах голубики узколистной (*Vaccinium angustifolium* Ait.) урожая второго года промышленного плодоношения** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 189–192.

Содержание нитратов в ягодах голубики узколистной урожая 2012 г. составило 13,5 мг/кг, что в 4,4 раза меньше предельно допустимой концентрации (ПДК). По сравнению с первым годом промышленного плодоношения количество ксенобиотика уменьшилось в 4,3 раза. Принимая во внимание то обстоятельство, что общее количество вносимого минерального удобрения в последние два года было одинаковым, произошедшее изменение может быть обусловлено различным регламентом проведения подкормки – осуществлением ее в один (2012 г.) или два (2011 г.) приема, проявлением эффекта «разбавления» содержания нитратов активно формирующейся биомассой растений и особенностями погодных условий. В ходе выполнения исследования не установлено достоверной разницы в накоплении нитратов ягодами, отличающимися по срокам сбора, средней массой, а также наследственностью растений и условиями агрофона, в которых они произрастали. Хранение ягод урожая 2011 г.

в полиэтиленовом пакете в морозильной камере бытового холодильника при температуре минус  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение двенадцати месяцев привело к уменьшению количества нитратов в 2,8 раза от их исходного количества.

Табл. 2. Библиогр. – 13 назв.

УДК 543.61:581.135.51:665.52:582.475

Владыкина Д. С., Ламоткин С. А., Литвинова Е. В., Выглазов О. Г. **Влияние компонентного состава на антимикробные и парфюмерные свойства эфирных масел елей** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 193–196.

Методом гидродистилляции получены эфирные масла 7 видов елей. Изучен качественный и количественный состав полученных эфирных масел методом газо-жидкостной хроматографии. Определено антимикробное действие субстанций эфирных масел на *Staphilococcus aureus* ATCC 6538-P, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Vacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* ATCC 885-653. Выполнена дегустационная парфюмерная оценка полученных эфирных масел.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 573.6:579.66:632.954

Леонтьев В. Н., Ахрамович Т. И., Игнатовец О. С., Лазовская О. И. **Естественные пути деградации гербицидов ряда сульфонилмочевины** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 197–204.

Статья посвящена актуальной экологической проблеме – деградации гербицидов ряда сульфонилмочевины. Представлены общая характеристика, механизм действия, пути деградации (гидролиз, фотохимическая трансформация и микробная деградация) метсульфурон-метила и трибенурон-метила. Показана ключевая роль хромато-масс-спектрометрии в установлении механизмов разложения данных гербицидов почвенными микроорганизмами.

Ил. 9. Библиогр. – 9 назв.

УДК 628.112+574.582

Сазановец М. А., Игнатенко А. В. **Анализ влияния микроорганизмов на адсорбцию тяжелых металлов алюмосиликатными сорбентами** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 205–208.

Статья посвящена проблемам сорбционной очистки водных сред, загрязненных ионами тяжелых металлов. Рассмотрено влияние микроорганизмов на сорбционные свойства алюмосиликатных сорбентов. Проведено изучение сорбции ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  бактериальными клетками в свободном состоянии, иммобилизованном на поверхности алюмосиликатного сорбента, а также при образовании биопленок. Показано, что в присутствии иммобилизованных микроорганизмов предельная емкость связывания тяжелых металлов алюмосиликатным сорбентом возрастает. Образование биопленок на поверхности сорбента увеличивает устойчивость микроорганизмов к тяжелым металлам и повышает эффективность их связывания по сравнению с алюмосиликатным сорбентом.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 636.087.7

Чернявская Е. Ф., Беясова Н. А., Прокулевич В. А. **Физиолого-биохимические свойства пробиотически ценных молочнокислых бактерий, выделенных из ЖКТ цыплят** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 209–212.

На основании проведенных исследований определены и проанализированы физиолого-биохимические свойства пробиотически ценных молочнокислых бактерий, выделенных из же-лудочно-кишечного тракта (ЖКТ) цыплят. Выделенные бактерии проверяли на соответствие их свойств требованиям, предъявляемым к пробиотическим препаратам. На основании проведенного анализа отобраны штаммы молочнокислых бактерий с наибольшим пробиотическим потенциалом.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 637.06

Ветохин С. С., Подорожня И. В. **Применение криоскопии для обнаружения фальсификации молока аммиаком** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 213–215.

В статье приведены результаты исследований температур замерзания и титруемой кислотности принудительно фальсифицированного аммиаком молока. Для исследований использовали образцы стерилизованного молока. Подробно рассмотрены условия получения молока с повышенным уровнем общей кислотности для воссоздания реальной природы изучаемых явлений. Проанализированы результаты сбраживания стерилизованного молока. Описаны буферные свойства молока. Большое внимание уделено описанию и обсуждению происходящих процессов при внесении добавки водного раствора аммиака.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 628.355

Лемзикова И. П., Маркевич Р. М. **Потребление фосфатов из среды бактериями активного ила при различных условиях аэрации** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 216–218.

Для бактерий, выделенных из активного ила, оценена способность к потреблению фосфатов из среды. Отобран изолят, который характеризовался самым высоким уровнем накопления фосфора в клетках. Показано, что наиболее эффективное потребление фосфатов из среды в расчете на единицу биомассы происходит при инкубировании бактерий поочередно в аэробных условиях, в условиях без аэрации и с последующей аэрацией. Изучено влияние длительности стадии инкубирования без аэрации на потребление фосфатов.

Ил. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 628.355

Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А., Роденко А. В., Вострова Р. Н. **Особенности биоценоза активного ила, находящегося в свободном состоянии и иммобилизованного на полимерном носителе** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия и технология орган. в-в и биотехнология. – С. 219–223.

Исследован биоценоз свободноплавающего и иммобилизованного на волокнисто-пористом носителе активного ила аэротенков очистных сооружений г. Ивацевичи, функционирующих в режиме нитриденитрификации. Выявлены различия структуры хлопка, видового состава и соотношения основных индикаторных групп организмов свободноплавающего активного ила разных технологических линий. Идентифицировано около 50 видов организмов. Показана способность волокнисто-пористого носителя удерживать значительное количество биомассы ила.

Ил. 6. Библиогр. – 5 назв.

УДК 543.422.3:615.322

Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., Леонтьев В. Н., Стасевич О. В. **Электронные спектры поглощения экстрактов травы зверобоя** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 224–227.

Изучены электронные спектры поглощения экстрактов различных видов зверобоя из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Показано, что характер электронных спектров поглощения экстрактов существенно зависит от природы растительного сырья, температуры, полярности растворителей и pH среды. Выявлено, что наиболее перспективным отечественным растительным сырьем является зверобой продырявленный. Оптимизированы условия экстракционного выделения гиперицина из травы зверобоя продырявленного, включающие температурный режим и pH среды. На основании спектральных исследований показано, что наибольшая степень извлечения гиперицина достигается при использовании этанола и ацетона.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 6 назв.

УДК 637.28

Медведев Д. А. **Витамины и растительные сапонины в производстве функциональных маргаринов и спредов, обладающих антиоксидантными свойствами** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 228–230.

В условиях заводской лаборатории разработан состав маргариновой продукции и спредов с повышенной эмульсионной устойчивостью и пролонгированным сроком годности. Отличительной особенностью является применение растительных сапонинов в качестве эмульгаторов. Установлено, что применение сапонинов и витаминов с антиоксидантными свойствами увеличивает срок годности готовой продукции. Показано, что сапонины солодки и аскорбиновая кислота ингибируют гидролиз и перекисное окисление липидов (замедляется скорость роста кислотного числа и концентрации малонового диальдегида).

Ил. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 577.322.24

Дормешкин Д. О., Леонтьев В. Н., Ивашкевич И. Г., Гилеп А. А. **Получение рекомбинантных Fab-фрагментов антител, специфичных к кортизолу** // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 231–233.

Проведено молекулярное клонирование генов, кодирующих структуру иммуноглобулинов мыши, специфичных к кортизолу. Созданные для этого молекулярно-генетические конструкции позволили провести гетерологическую экспрессию рекомбинантных Fab-фрагментов в клетках *E. coli*. Получен рекомбинантный белок в гомогенном состоянии с соответствующей ожиданиям молекулярной массой.

Рис. 2. Библиогр. – 9 назв.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ</b> .....	3
<b>Прокопчук Н. Р., Горщарин Н. Д., Клюев А. Ю., Рожкова Е. И., Козлов Н. Г., Скаковский Е. Д.</b> Получение и исследование физико-химических свойств модифицированных канифолей и модельных составов на их основе .....	3
<b>Суховило Н. П., Ткачѳв С. М.</b> Энергия взаимодействия в надмолекулярных образованиях смолисто-асфальтеновых веществ .....	8
<b>Шрубок А. О., Грушова Е. И., Пасько Т. Н.</b> Модификация нефтяного гудрона высокодисперсной углеродсодержащей добавкой .....	13
<b>Шуляк И. В., Грушова Е. И., Паськова А. Н.</b> Вискозиметрическое исследование водных и водно-солевых растворов полиэтиленгликолей .....	18
<b>Карпенко О. В., Грушова Е. И., Шуляк И. В., Паськова А. Н., Бахмутская Л. В., Турко М. Р.</b> Применение парафинсодержащих эмульсий в качестве аполярного сореагента в процессе сальвиновой флотации .....	22
<b>Шариф А. С., Грушова Е. И.</b> Влияние полярных растворителей на прямую перегонку нефти .....	25
<b>Ревяко М. М., Петрушеня А. Ф., Яценко В. В.</b> Способ повышения адгезионных свойств в композиционных материалах на основе шпона и термопластов .....	29
<b>Журавлева М. В., Иванова Н. П., Жарская Т. А., Крутько Э. Т.</b> Защитные свойства модифицированных эпоксидных покрытий .....	33
<b>Журавлева М. В., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т.</b> Модификация полиамида-6 N,N'-бис-малеамидокислотой .....	39
<b>Долинская Р. М., Свицерская Т. Д., Щербина Е. И., Прокопчук Н. Р., Марусова С. Н., Русецкий Д. В.</b> Отходы резиновых производств – перспективный материал для создания новых изделий .....	45
<b>Сазановец М. А., Игнатенко А. В.</b> Метод анализа скорости седиментации частиц в водных средах .....	48
<b>Винглинская Е. И., Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л.</b> Исследование возможности синтеза алкидно-стирольных смол в Республике Беларусь .....	51
<b>Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Фирсова Л. Д., Ивинская П. В.</b> Поверхностно-активные и пенообразующие свойства препарата Genapol LRO в присутствии поливинилпирролидона .....	59
<b>Карпович О. И., Наркевич А. Л., Купраш Е. А.</b> Намотка цилиндрических изделий и криволинейных стержней из армированного полиэтилентерефталата .....	63
<b>Кордикова Е. И., Спиглазов А. В., Чиркун Д. И., Купраш Е. А.</b> Утилизация изделий из волокнистого композиционного материала .....	66
<b>Спиглазов А. В., Кордикова Е. И., Карпович О. И., Калинин А. Н.</b> Совмещение волокнистого наполнителя с термопластичными полимерами .....	69
<b>Ветохин С. С., Подорожня И. В., Ненартович И. В.</b> Инертные наполнители при измерении активности воды .....	72
<b>Радченко Ю. С.</b> Анализ риска эксплуатации нефтеперерабатывающих объектов .....	75
<b>Антоневич И. П., Каток Я. М.</b> Синтез некоторых изоксазолин-, изоксазол- и пиразолкарбоновых кислот как предшественников новых 1,2-диацил-1-алкилгидразинов .....	78
<b>Антоневич И. П., Нестерова С. В.</b> Синтез некоторых фторфенильных 4-оксоциклопента[d]изоксазолинов и их диоксолановых производных .....	85
<b>Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В.</b> Синтез и восстановительное расщепление 3-(2-фторфенил)- и 3-(4-фторфенил)-циклопент-5-ен[d]изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте .....	91
<b>Бондаренко Ж. В., Эмелло Г. Г.</b> Разработка компонентного состава маски для волос .....	96
<b>Антоневич И. П., Нестерова С. В.</b> Транс-гидроксилирование ряда циклопент-5-ен[d]-изоксазолинов .....	100
<b>Зяц Н. И., Хрол Ю. Н.</b> Статистическое управление процессами .....	105
<b>Костюченко М. А., Ревяко М. М.</b> Разработка полиамидной трудновоспламеняемой композиции с улучшенной перерабатываемостью .....	109

<b>Мяделец В. В., Касперович А. В., Фарафонов В. Н.</b> Применение кремнийсодержащих соединений в технологии переработки вулканизированных отходов на основе бутадиен-нитрильных каучуков .....	113
<b>Седых В. А., Воротягин А. Ю., Кузнецова Е. С., Усс Е. П.</b> Свойства наполненных композиций на основе эмульсионного ПВХ .....	117
<b>Карманова О. В., Шутилин Ю. Ф., Пименова Ю. А., Шашок Ж. С.</b> Особенности сшивания каучуков в присутствии композиционных активаторов вулканизации .....	121
<b>Карманова О. В., Молчанов В. И., Мозгалёв В. В., Паршута Д. О.</b> Разработка математической модели вулканизации двухфазных полимерных систем .....	126
<b>Игуменова Т. И., Чичварин А. В., Ряскин Д. Ю., Вишневецкий К. В.</b> Исследование изменения свойств и микроструктуры поверхности пленочных связующих при модификации смесью фуллеренов .....	130
<b>Карманова О. В., Щербакова М. С., Борисовская Е. М., Прокопчук Н. Р.</b> Влияние условий обработки полиметилметакрилата на оптические и физико-механические свойства изделий .....	134
<b>Шашок Ж. С., Касперович А. В., Прокопчук Н. Р., Каюшников С. Н.</b> Влияние рецептурного состава эластомерных композиций на упруго-деформационные свойства шинных резин .....	137
<b>Полоник В. Д., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С.</b> Свойства эластомерных композиций с фторсодержащей добавкой .....	141
<b>Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р.</b> Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов .....	145
<b>ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ</b> .....	150
<b>Ламоткин С. А., Климчик Г. Я., Малаховская Г. В., Попина О. А.</b> Сравнительный анализ составов эфирных масел некоторых интродуцированных видов деревьев рода <i>Abies</i> .....	150
<b>Малаховская Г. В., Ламоткин С. А., Владыкина Д. С., Попина О. А.</b> Разработка проекта методики контроля качества эфирного масла ели европейской методом газо-жидкостной хроматографии .....	153
<b>Флейшер В. Л., Андрюхова М. В., Макарова Д. С.</b> Синтез и свойства продукта взаимодействия канифоли и диэтилентриамина .....	156
<b>Дубина А. В., Марцуль В. Н.</b> Очистка формальдегидсодержащих сточных вод деревообрабатывающих производств .....	159
<b>Касперович О. М., Яценко В. В., Ревяко М. М., Петрушеня А. Ф.</b> Регулирование свойств высоконаполненных древесных компаундов модифицированием термопластичной матрицы .....	162
<b>Гордейко С. А., Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Флейшер В. Л., Драпеза А. А., Андрюхова М. В., Макарова Д. С.</b> Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений .....	165
<b>Касперович Я. В., Жолнерович Н. В.</b> Исследование и оптимизация композиционного состава бумажных масс для производства тароупаковочных видов бумаги .....	169
<b>Щербакова Т. О., Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Муравейко П. В.</b> Свойства бумаги в зависимости от расхода синтетического наполнителя .....	173
<b>Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Касперович Я. В., Капуцкий Ф. Н., Шиман Д. И.</b> Влияние условий получения сополимеров стирола на свойства бумаги .....	176
<b>Николайчик И. В., Жолнерович Н. В., Черная Н. В.</b> Применение новых азотсодержащих смол в производстве технических видов бумаги .....	179
<b>Сычева Н. А., Хмызов И. А., Соловьева Т. В.</b> Влияние композиционного состава топливных пеллет на их показатели качества .....	182
<b>Александрова А. Н., Тимошик Н. И., Хмызов И. А., Соловьева Т. В.</b> Влияние композиционного состава на показатели качества торфобрикетов .....	185
<b>БИОТЕХНОЛОГИЯ</b> .....	189
<b>Гордей Д. В., Морозов О. В., Терешкина Н. В., Гудинская О. В.</b> Содержание нитратов в плодах голубики узколистной ( <i>Vaccinium angustifolium</i> Ait.) урожая второго года промышленного плодоношения .....	189
<b>Владыкина Д. С., Ламоткин С. А., Литвинова Е. В., Выглазов О. Г.</b> Влияние компонентного состава на антимикробные и парфюмерные свойства эфирных масел елей .....	193

<b>Леонтьев В. Н., Ахрамович Т. И., Игнатовец О. С., Лазовская О. И.</b> Естественные пути деградации гербицидов ряда сульфонилмочевины .....	197
<b>Сазановец М. А., Игнатенко А. В.</b> Анализ влияния микроорганизмов на адсорбцию тяжелых металлов алюмосиликатными сорбентами .....	205
<b>Чернявская Е. Ф., Белясова Н. А., Прокулевич В. А.</b> Физиолого-биохимические свойства пробиотически ценных моноокислых бактерий, выделенных из ЖКТ цыплят .....	209
<b>Ветохин С. С., Подорожня И. В.</b> Применение криоскопии для обнаружения фальсификации молока аммиаком .....	213
<b>Лемзикова И. П., Маркевич Р. М.</b> Потребление фосфатов из среды бактериями активного ила при различных условиях аэрации .....	216
<b>Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А., Роденко А. В., Вострова Р. Н.</b> Особенности биоценоза активного ила, находящегося в свободном состоянии и иммобилизованного на полимерном носителе .....	219
<b>Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., Леонтьев В. Н., Стасевич О. В.</b> Электронные спектры поглощения экстрактов травы зверобоя .....	224
<b>Медведев Д. А.</b> Витамины и растительные сапонины в производстве функциональных маргаринов и спредов, обладающих антиоксидантными свойствами .....	228
<b>Дормешкин Д. О., Леонтьев В. Н., Ивашкевич И. Г., Гилеп А. А.</b> Получение рекомбинантных Fab-фрагментов антител, специфичных к кортизолу .....	231
<b>РЕФЕРАТЫ</b> .....	234