

Т Р У Д Ы

**Белорусского
государственного
технологического
университета**

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

Серия IV

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ**

ВЫПУСК XVI

Учредитель – учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

Минск 2008

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета.

Главный редактор

научного журнала «Труды БГТУ»
ректор, профессор И. М. Жарский

Редакционная коллегия:

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, зав. кафедрой, проф., д-р хим. наук (главный редактор серии);
Н. С. Ручай, доц., канд. техн. наук (зам. главного редактора серии);
Е. И. Щербина, проф., д-р техн. наук;
Т. В. Соловьева, проф., д-р техн. наук;
А. И. Ламоткин, зав. кафедрой, доц., канд. хим. наук;
Ф. Н. Капуцкий, академик НАН Беларуси, зав. лаб. НИИ ФХП БГУ, д-р хим. наук;
В. И. Поткин, член-кор. НАН Беларуси, зав. отделом органической химии ГНУ «ИФОХ НАН Беларуси», д-р хим. наук;
В. А. Тарасевич, зам. главного ученого секретаря НАН Беларуси, д-р хим. наук;
Л. П. Круль, зав. кафедрой БГУ, проф., д-р хим. наук;
В. М. Шкуматов, зав. лаб. БГУ, проф., д-р биол. наук;
Г. В. Наумова, гл. науч. сотр. ИПИПРиЭ НАН Беларуси, д-р техн. наук;
В. Н. Решетников, академик НАН Беларуси, директор ГНУ «ЦБС НАН Беларуси», д-р биол. наук;
В. В. Титок, зав. лаб. функциональной генетики растений ИГиЦ НАН Беларуси, д-р биол. наук;
Е. И. Грушова, доц., канд. хим. наук (секретарь)

Представленные в сборнике материалы 72-й научно-технической конференции БГТУ (4–9 февраля 2008 г.) отражают современное состояние и перспективы развития теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии органических веществ, материалов и изделий, биотехнологии, химии и технологии переработки древесины.

Сборник предназначен для научных работников, руководителей и технических специалистов предприятий промышленности, а также магистрантов, аспирантов и студентов вузов.

Статьи поступили в редакцию 01.04.2008.

УДК 547.772

Н. М. Кузьменок, доцент; Т. А. Ковальчук, ассистент; М. А. Кушнер, доцент

СИНТЕЗ 1-АЦЕТИЛ-3-(β -АРИЛВИНИЛ)ПИРАЗОЛОВ

The results of researches on synthesis of 1-acetylpyrazoles on the basis of unsaturated epoxyketones are given in this article. This substituted pyrazoles cannot be obtained by the direct reaction of acetylhydrazine with unsaturated epoxyketones. The schemes of 1-acetylpyrazole synthesis through stages of NH-pyrazole or their salts acylation are developed. The last compounds are received by reactions of alkaline and/or acid hydrolysis of early synthesized on the basis of unsaturated epoxyketones appropriate 1-tosylpyrazoles and -pyrazolines. The another approach to synthesis NH-pyrazole by 5-hydroxy-5phenyl-1-tosylpyrazoline recyclisation under hydrazine action is offered too.

Введение. В литературе последних десятилетий появились сообщения о выявлении группы арилзамещенных пиразолов и пиразолинов, которые проявили высокую биологическую активность [1, 2], в частности в отношении СВ-рецепторов [3].

Ранее был осуществлен синтез ряда новых производных пиразола реакциями стирилоксиранилкетонов с гидразином, фенилгидразином и тозилгидразином [4–7]. В продолжение этих исследований и с целью расширения ассортимента ряда пиразола была изучена реакция аналогичных субстратов с ацетилгидразином [8]. В литературе приводятся данные по синтезу N-ацетилзамещенных пиразолов реакцией β -дикетонов с ацетилгидразином [9], однако данная реакция, как и в случае других замещенных гидразинов, осложняется образованием региоизомерных аддуктов при использовании несимметричных субстратов [10].

В отличие от реакции с гидразином, фенил- и тозилгидразинами реакция стирилоксиранилкетонов с ацетилгидразином не позволила получить соответствующие N-ацетилзамещенные азолы [8]. Оказалось, что взаимодействие ацетилгидразина с моноэпоксидными дивинилкетонами происходит с участием карбонильной группы и приводит к образованию гидразона, который не подвергается последующей циклизации по кратной связи, или путем внутримолекулярного раскрытия оксиранового кольца под действием второго атома азота гидразонной системы. При использовании полярного протонного растворителя (уксусной кислоты) раскрытие оксиранового цикла осуществляется в результате нуклеофильной атаки ацетат-анионом, который образуется из растворителя в присутствии избытка реагента. Подобные закономерности наблюдались также при изучении реакции 20 гидразонов 16 α ,17 α -эпоксикетонов стероидного ряда с замещенными гидразинами [11].

Основная часть. В связи с изложенным выше нами была разработана схема синтеза N-ацетилпиразолов на основе N-тозилпиразолов и -пиразолинов, полученных ранее реакциями ненасыщенных эпосикетонов с тозилгидразином [6, 7]. Эта схема включает гидролиз 1-тозилпиразолов 1–6 и -пиразолинов 7–10 в условиях как щелочного, так и кислотного катализа с выделением соответствующих NH-пиразолов 11–16 или их солей 17–23. Обработка полученных пиразолов или их солей уксусным ангидридом позволила выделить целевые N-ацетилпиразолы 24–31 с препаративными выходами.

Другим подходом к синтезу NH-пиразолов может служить реакция 5-гидроксид-2-пиразолинов с гидразином, которая включает рециклизацию исходных субстратов под действием нуклеофильного реагента вследствие кольчато-цепной таутомерии.

Строение всех синтезированных соединений показано на основании данных элементного анализа, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии (табл. 1, 2).

Пиразолы 11–16 характеризуются наличием в ИК-спектрах полосы средней интенсивности при 3165–3350 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям связи N–H [12]. В ^1H ЯМР-спектрах данных соединений сигналы протонов кратной связи по сравнению со спектрами соответствующих 1-тозилпиразолов смещаются в сильное поле и сближаются, в случае пиразола 14 проявляются в виде синглета. В ^1H ЯМР-спектрах пиразолов 13, 15, 16 присутствует сигнал в области 6,75–6,81 м. д., отвечающий протону в положении 4 азольного цикла [13]. Сигналы протонов тозильной группы отсутствуют.

Особенностью ИК-спектров синтезированных солей 17–23 является широкая полоса поглощения в области 2800–2500 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\equiv\text{N}^+-\text{H}$

[13, 14]. Малая растворимость данных соединений в хлороформе обуславливает трудности при записи их ^1H ЯМР-спектров. Сигналы всех протонов в ^1H ЯМР-спектрах солей **17–23** проявляются в уширенном виде. Сигнал метильных протонов тозилатной группы солей **17–23** смещается в сильное поле по сравнению со спектрами соответствующих 1-тозилпиразолов, а сигнал, соответствующий протону в положе-

нии 4 пиразольного цикла соединений **18, 19, 22, 23**, смещается в слабое поле.

Следует отметить, что введение в азольный цикл ацетильной группы приводит к сдвигу всех сигналов протонов в слабое поле по сравнению с тозил- и NH-пиразолами (см. рисунок). Полоса поглощения карбонильной группы пиразолов **24–31** в ИК-спектрах находится в области $1721\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ [13].

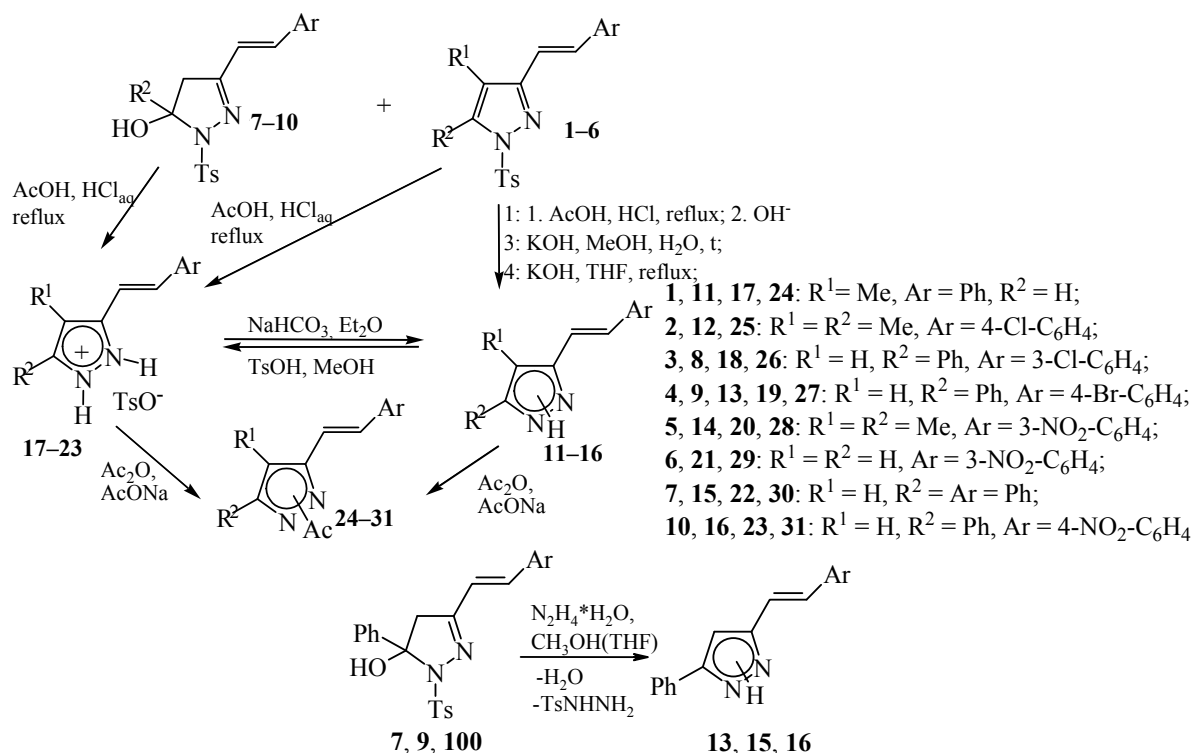


Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений **11–31**

Соединение	R_1	R_2	Ar	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
11	Me	H	Ph	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$	109–111	74 ¹⁾ ; 46 ²⁾ ; 62 ³⁾ ; 79 ⁴⁾
12	Me	Me	4-Cl-C ₆ H ₄	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$	105–107	51 ³⁾ ; 75 ⁴⁾
13	H	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrN}_2$	223–225	61 ²⁾
14	Me	Me	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$	183–186	46 ²⁾
15	H	Ph	Ph	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$	136–138	67 ¹⁾
16	H	Ph	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$	187–188	48 ²⁾
17	Me	H	Ph	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	206	95
18	H	Ph	3-Cl-C ₆ H ₄	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$	228–230	94
19	H	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$	235 (p.)	98
20	Me	Me	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	248 (p.)	97; 99 ⁵⁾
21	H	H	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	216 (p.)	94
22	H	Ph	Ph	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	185 (p.)	95
23	H	Ph	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	276–278	98
24	Me	H	Ph	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	89–91	95
25	Me	Me	4-Cl-C ₆ H ₄	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$	113–115	94
26	H	Ph	3-Cl-C ₆ H ₄	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$	115–117	93
27	H	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}$	152–153	88
28	Me	Me	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$	180–182	92
29	H	H	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$	173–175	95
30	H	Ph	Ph	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	106–108	86
31	H	Ph	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$	190–192	93

¹⁾ Получено по методике 1. – ²⁾ Получено по методике 2. – ³⁾ Получено по методике 3. – ⁴⁾ Получено по методике 4. – ⁵⁾ Получено в реакции **14** с TsOH.

Спектральные характеристики соединений 11–31

Со- еди- нение	ИК-спектр: $\nu_{\max}$, см ⁻¹	¹ H ЯМР-спектр: δ , м. д. (интегральная интенсивность, мультиплетность сигнала, КССВ, Гц, отнесение сигнала)
11	3172 (NH), 1599 (аром.), 964 (CH=)	2,20 (3H, д, $J = 0,5$, 4-CH ₃ -гет.), 7,02 (1H, д, $J = 16,6$, CH=), 7,06 (1H, д, $J = 16,6$, CH=), 7,25 (1H, м, C ₆ H ₅), 7,33 (2H, м, C ₆ H ₅), 7,40 (1H, уш. с, C(5)-H), 7,48 (2H, м, C ₆ H ₅), 9,46 (1H, уш. с, NH)
12	3175 (NH), 961 (CH=)	2,09 (3H, с, 4-CH ₃ -гет.), 2,22 (3H, с, 5-CH ₃ -гет.), 6,99 (1H, д, $J = 16,6$, CH=), 7,26 (2H, м, C ₆ H ₄), 7,34 (2H, м, C ₆ H ₄)
13	3263 (NH), 1595 (аром.), 958 (HC=)	6,75 (1H, с, C(4)-H), 7,04 (2H, с, CH=CH), 7,32–7,48 (7H, м, аром.), 7,69 (2H, м, аром.)
14	3350 (NH), 1525 (NO ₂), 1351 (NO ₂), 968 (HC=)	2,14 (3H, с, 4-CH ₃ -гет.), 2,26 (3H, с, 5-CH ₃ -гет.), 7,13 (2H, с, CH=CH), 7,50 (1H, м, C ₆ H ₄), 7,76 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,10 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,33 (1H, м, C ₆ H ₄)
15	3264 (NH), 1596 (аром.), 957 (HC=)	6,75 (1H, с, C(4)-H), 7,04 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,11 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,17–7,73 (10H, м, аром.)
16	3232 (NH), 1593 (аром.), 1508 (NO ₂), 1344 (NO ₂), 960 (HC=)	6,81 (1H, с, C(4)-H), 7,17 (1H, д, $J = 16,6$, HC=), 7,24 (1H, д, $J = 16,6$, HC=), 7,35–7,47 (3H, м, C ₆ H ₅), 7,60 (2H, д, $J = 8,7$, C ₆ H ₄), 7,67 (2H, м, C ₆ H ₅), 8,21 (2H, д, $J = 8,7$, C ₆ H ₄)
17	2922 (шир., NH ⁺), 1596 (аром.), 1233 (S=O), 1150 (S=O), 1006 (CH=)	2,22 (3H, с., CH ₃), 2,36 (3H, с., CH ₃), 7,16–7,80 (12H, м, аром. + CH=CH + C(5)-H)
18	2673 (шир., NH ⁺), 1618 (N ⁺ -H), 1248 (S=O), 1156 (S=O), 980 (CH=)	2,35 (3H, с, CH ₃), 6,86 (1H, с, C(4)-H), 7,06 (1H, д, $J = 16,7$, CH=), 7,20 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄), 7,30–7,52 (8H, м, аром. + CH=), 7,76 (2H, м, аром.), 7,88 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄)
19	2790–2480 (NH ⁺), 1246 (S=O), 1155 (S=O)	2,35 (3H, с, CH ₃), 6,86 (1H, с, 4-H), 7,08 (1H, д, $J = 16,7$, CH=), 7,20 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄), 7,29–7,79 (10H, м, аром. + CH=), 7,88 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄)
20	2800–2500 (NH ⁺), 1531 (NO ₂), 1350 (NO ₂), 1229 (S=O), 1153 (S=O)	–
21	2750 (шир., NH ⁺), 1534 (NO ₂), 1348 (NO ₂), 1240 (S=O), 1161 (S=O)	2,35 (3H, с, CH ₃), 6,70 (1H, уш. с, C(4)-H), 7,17–7,91 (8H, м, аром. + CH=CH), 7,95 (1H, уш. с, C(5)-H), 8,19 (1H, м, аром.), 8,33 (1H, уш. с, аром.)
22	2680 (шир., NH ⁺), 1620 (N ⁺ -H), 1246 (S=O), 1153 (S=O), 978 (CH=)	2,36 (3H, с, CH ₃), 6,87 (1H, с, C(4)-H), 7,05 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,21 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄), 7,35–7,54 (9H, м, аром. + CH=), 7,76 (2H, м, аром.), 7,88 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄)
23	2700 (шир., NH ⁺), 1513 (NO ₂), 1342 (NO ₂), 1250 (S=O), 1167 (S=O)	2,36 (3H, с, CH ₃), 6,88 (1H, с, 4-H), 7,19–7,86 (13H, аром., CH=CH), 7,20 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄), 7,88 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄), 8,24 (2H, д, $J = 9,1$, C ₆ H ₄ -NO ₂)
24	1721 (C=O), 960 (C=C)	2,23 (3H, д, $J = 0,7$, CH ₃), 2,69 (3H, с, CH ₃ -CO), 7,04 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,27–7,40 (4H, м, аром. + CH=), 7,54 (2H, м, аром.), 7,99 (1H, уш. с, C(5)-H)
25	1724 (C=O), 965 (C=C)	2,11 (3H, д, $J = 0,5$, 4-CH ₃ -гет.), 2,49 (3H, д, $J = 0,5$, 5-CH ₃ -гет.), 2,70 (3H, с, CH ₃ -C=O), 7,08 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,32–7,50 (5H, м, аром. + CH=)
26	1733 (C=O), 968 (C=C)	2,81 (3H, с, CH ₃ -C=O), 6,98 (1H, с, 4-H), 7,07 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,27–7,92 (9H, аром.), 7,93 (1H, д, $J = 16,4$, CH=)
27	1733 (C=O), 965 (C=C)	2,80 (3H, с, CH ₃ -C=O), 6,99 (1H, с, 4-H), 7,07 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,38–7,52 (7H, м, аром.), 7,89 (2H, м, аром.), 7,93 (1H, д, $J = 16,4$, CH=)
28	1731 (C=O), 1525 (NO ₂), 1350 (NO ₂)	2,13 (3H, д, $J = 0,5$, 4-CH ₃ -гет.), 2,52 (3H, д, $J = 0,5$, 5-CH ₃ -гет.), 2,72 (3H, с, CH ₃ -C=O), 7,14 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,41 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,54 (1H, м, C ₆ H ₄), 7,82 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,13 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,39 (1H, м, C ₆ H ₄)
29	1726 (C=O), 1521 (NO ₂), 1348 (NO ₂), 960 (C=C)	2,72 (3H, с, CH ₃ -C=O), 6,69 (1H, д, $J = 2,7$, C(4)-H), 7,23 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,27 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,55 (1H, м, C ₆ H ₄), 7,82 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,15 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,25 (1H, д, $J = 2,7$, C(4)-H), 8,38 (1H, м, C ₆ H ₄)
30	1732 (C=O), 968 (C=C)	2,81 (3H, с, CH ₃), 6,99 (1H, с, C(4)-H), 7,15 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,28–7,91 (10H, аром.), 7,94 (1H, д, $J = 16,4$, HC=)
31	1735 (C=O), 1529 (NO ₂), 1352 (NO ₂), 970 (C=C)	2,82 (3H, с, CH ₃), 7,03 (1H, с, C(4)-H), 7,12 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,38–7,90 (7H, аром.), 7,97 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 8,22 (2H, д, $J = 8,7$, C ₆ H ₄)

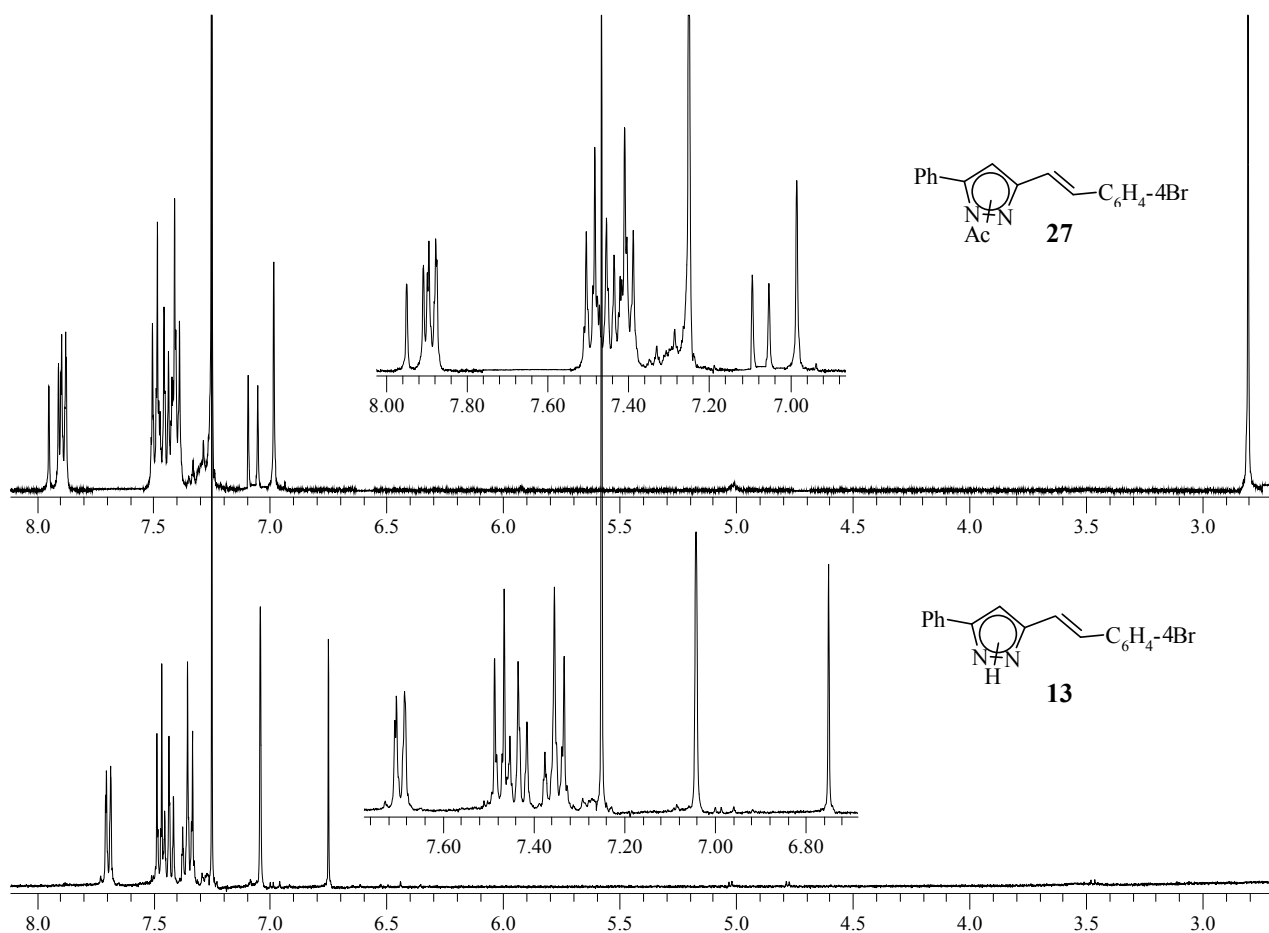


Рисунок. ^1H ЯМР-спектры соединений **13**, **27**

Экспериментальная часть. Спектры ^1H ЯМР записаны в CDCl_3 на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан (ГМДС = 0,055 м. д.). Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» и «Kieselgel 60 F₂₅₄».

3-(2-Арилвинил)-4-R₁-5-R₂-1H-пиразолий толуолсульфонаты **17–23.** Растворяют 1,0 ммоль пиразолина **7**, **10** или пиразола **1**, **3–6** в 10 мл уксусной кислоты и добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при 65°C или кипятят с обратным холодильником в течение 10–15 ч. Оранжевый раствор вакуумируют, маслянистый остаток разбавляют эфиром и отделяют кристаллическую соль **17–23**.

3(5)-(2-Арилвинил)-4-R₁-5(3)-R₂-1H-пиразолы **11–16.**

Методика 1. Реакционную смесь из предыдущей методики после нагревания нейтрализуют водным раствором соды и гидроксида натрия. Через 6–8 ч отфильтровывают пиразол **11**, **15**, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этанола.

Методика 2. Мелко измельченную соль **17**, **19**, **20**, **23** (1,0 ммоль) заливают водным раство-

ром NaHCO_3 , механически перемешивают 2 ч и экстрагируют диэтиловым эфиром (3×3 мл). Объединенные эфирные вытяжки сушат над безводным Na_2SO_4 . Упаривание эфира дает пиразол **11**, **13**, **14**, **16**, который перекристаллизовывают из этанола.

Методика 3. Растворяют 1,5 ммоль пиразола **1**, **2** в 5 мл этанола и добавляют 3,5 мл 5%-ного водного раствора КОН. Смесь нагревают до 50–60°C в течение 6–10 ч. Затем отгоняют в вакууме спирт, разбавляют вдвое водой и экстрагируют эфиром (3×5 мл). Эфирные вытяжки объединяют, сушат над безводным Na_2SO_4 . После упаривания вдвое растворителя отделяют пиразол **11**, **12**.

Методика 4. Растворяют 1,5 ммоль пиразола **1**, **2** в 10 мл THF (или в 10 мл THF, содержащего 10% пиридина) и добавляют 1,0 г (0,2 г) КОН. Кипятят в течение 6–10 ч (15–30 мин). Отфильтровывают осадок и упаривают THF. Из эфира (пиридина) кристаллизуют пиразол **11**, **12**.

1-Ацетил-3(5)-(2-арилвинил)-4-R₁-5(3)-R₂-1H-пиразолы **24–31.** Заливают 1,0 ммоль пиразола **11–16** или соли **17–23** 3,0 мл уксусного ангидрида и добавляют 0,10 г безводного ацетата натрия. Выдерживают при 50°C в течение 5 ч и еще 10–20 ч без нагревания. Разбавляют водой вдвое и через 2 ч отфильтровывают

пиразол **24–31**, который промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этанола.

3(5)-(2-Арилвинил)-5(3)-фенил-1Н-пиразолы 13, 15, 16. Растворяют 2,5 ммоль 5-гидрокси-2-пиразолина **7, 9, 10** в 20 мл смеси метанола и ТГФ (5 : 1) и добавляют 0,2 мл гидразингидрата. Выдерживают ярко-желтую или оранжевую реакционную смесь при 25°C в течение 12 ч, контролируя с помощью ТСХ. Постепенно раствор светлеет, а после исчезновения исходного пиразолина становится слегка окрашенным. Затем растворитель удаляют при пониженном давлении, а остаток разбавляют диэтиловым эфиром. После кристаллизации отфильтровывают желтоватый или желтый осадок НН-пиразола **13, 15, 16**.

Заключение. Таким образом, разработаны подходы к синтезу новых замещенных 1-ацетилпиразолов на основе синтезированных ранее 1-тозилпиразолов и -пиразолинов.

Литература

1. Triarylpyrazoles with basic side chains: development of pyrazole-based estrogen receptor antagonists / S. R. Stauffer [et al.] // *Bioorg. & Med. Chem.* – 2001. – V. 9, № 1. – P. 151–161.
2. Abadi, A. H. Synthesis of Novel 1,3,4-Trisubstituted Pyrazole Derivatives and Their Evaluation as Antitumor and Antiangiogenic Agents / A. H. Abadi, A. A. H. Eissa, G. S. Hassan // *Chem. Pharm. Bull.* – 2003. – V. 51, № 7. – P. 838–844.
3. Khanolkar, A. D. Molecular probes for the cannabinoid receptors / A. D. Khanolkar, S. L. Palmer, A. Makriyannis // *Chem. Phys. Lipids.* – 2000. – № 108. – P. 37–52.
4. Звонок, А. М. Синтез β-гидроксиалкилпиразолов реакцией β-арилакрилоилоксиранов с гидразином / А. М. Звонок, Н. М. Кузьменок, Л. С. Станишевский // *ХГС.* – 1990. – № 5. – С. 633–636.
5. Кузьменок, Н. М. Взаимодействие β-арилакрилоилоксиранов с фенилгидразином / Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // *ХГС.* – 1996. – № 3. – С. 324–327.
6. Ковальчук, Т. А. Реакция 3-арил-1-(2-метилоксиран-2-ил)-проп-2-ен-1-онов с тозилгидразином / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // *ХГС.* – 2005. – № 10. – С. 1481–1489.
7. Kuz'menok, N. M. Synthesis of 5-Hydroxy- and 5-Amino-1-Tosyl-5-Phenyl-3-(2-Arylviny)-4,5-dihydropyrazoles / N. M. Kuz'menok, T. A. Koval'chuk, A. M. Zvonok // *Synlett.* – 2005. – № 3. – P. 485–486.
8. Кузьменок, Н. М. Синтез N-ацетилгидразонов моноэпоксидов дивинилкетон / Н. М. Кузьменок, Т. А. Ковальчук // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в.* – 2007. – Вып. XV. – С. 3–5.
9. Wang, Z.-X. Solventless syntheses of pyrazole derivatives / Z.-X. Wang, H.-L. Qin // *Green Chem.* – 2004. – № 6. – P. 90–92.
10. The reaction between hydrazines and β-dicarbonyl compounds: proposal for a mechanism / S. P. Singh [et al.] // *Can. J. Chem.* – 2000. – V. 78, № 8. – P. 1109–1120.
11. Камерницкий, А. В. Реакционная способность и конформация систем с трехчленными гетероциклами, сопряженных с ненасыщенной группировкой / А. В. Камерницкий, А. М. Турута // *Успехи химии.* – 1982. – Т. 51, вып. 9. – С. 1516–1540.
12. Silverstein, R. M. Spectrometric identification of organic compounds / R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. – John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 504 p.
13. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
14. Nakanishi, K. Infrared Absorption Spectroscopy / K. Nakanishi, P. H. Solomon. – 2nd ed. – Emerson Adams Pr. Inc., 1998.

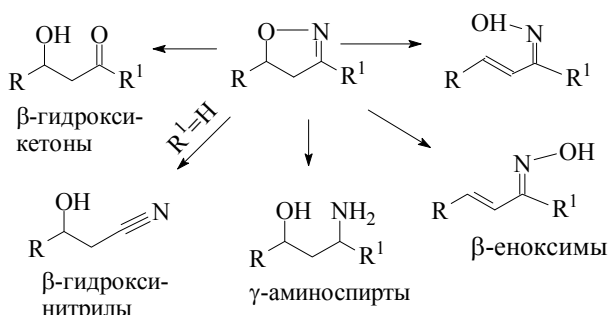
И. П. Антоневиц, доцент; Я. М. Каток, ст. преподаватель; С. В. Нестерова, аспирант

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ФЕНИЛЦИКЛОПЕНТЕНОИЗОКСАЗОЛИНА С НИКЕЛЕМ РЕНЕЯ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

The reductive cleavage of 2-isoxizolines by Raney nickel in the presence of acids usually leads mainly to β -hydroxyketones and is widely used in modern organic synthesis as method of heterocycle latent difunctionality realization. The title reaction of 3-phenylcyclopentenisoxazoline with Ni-Ra in trifluoroacetic acid gives as the main products with the total yield 37%: 2-[amino(phenyl)methyl]-cyclopentane-1-ol, cyclopentene-1-yl(phenyl)methanone and cyclopentyl(phenyl)methanone. Obviously these products formation is caused by the employment of freshly prepared Raney nickel and relatively large reaction duration as well. The obtained compounds are perspective synthons in multistage scheme of prostanoids synthesis within nitrile oxides approach and are of great interest as potential biologically active substances. The synthesized compounds structure has been confirmed by modern spectroscopic methods of analysis particularly with the help of ^1H NMR double resonance method.

Введение. 2-Изоксазолины широко используются как интермедиаты в полном синтезе многих природных и родственных им соединений. Это обусловлено латентной бифункциональностью гетероцикла, реализация которой позволяет формировать необходимую функциональность важных для практического применения органических соединений: антибиотиков, нуклеозидов, алкалоидов, высших моносахаридов, витаминов, стероидов, прогестанов [1].

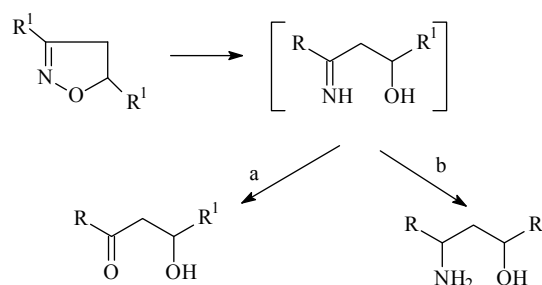
Синтетический потенциал 2-изоксазолинов и их производных может быть реализован путем раскрытия цикла под действием в основном двух типов реагентов – восстановителей и оснований. Восстановительное расщепление изоксазолиновых производных по связи N–O является традиционным методом реализации латентной бифункциональности гетероцикла и приводит к образованию β -гидроксикетонов или γ -аминоспиртов (схема 1) [2].



С другой стороны, в ряде случаев используется расщепление изоксазолинового гетероцикла под действием нуклеофильных реагентов, при этом расщеплении 3-незамещенные 2-изоксазолины превращаются в гидроксинитрилы [3], а 3-замещенные 2-изоксазолины – в еноксиды [4].

Общая схема действия восстановителей на 2-изоксазолины включает восстановительное расщепление связи N–O через образование промежуточного гидроксимины, который далее

подвергается гидролизу (путь а) или восстановлению (путь б). В результате в качестве конечных продуктов образуются β -гидроксикетоны или γ -аминоспирты (схема 2).



Наличие двух гетероатомов с неподеленными электронными парами и C=N кратной связью обеспечивает неравномерное распределение электронной плотности в молекуле 2-изоксазолинов. При проведении реакций в кислой среде происходит присоединение протона преимущественно по атому азота [5], что способствует расщеплению связи N–O и последующему быстрому гидролизу промежуточного имина.

Основная часть. В данной работе с целью изучения методов реализации латентной дифункциональности конденсированных циклопентеноизоксазолинов было изучено восстановительное расщепление 3-фенилциклопент-5-ен[d]изоксазолина **1** при действии никеля Ренея в трифторуксусной кислоте (схема 3).

Реакцию проводили при температуре 35–40°C в течение 56 ч, добавляя небольшими порциями никель Ренея к раствору изоксазолина **1** в 83%-ной трифторуксусной кислоте. В результате реакции, последующей водной обработки и хроматографического разделения были выделены с суммарным выходом 37% три основных продукта: 2-[амино(фенил)метил]-циклопентанол **2** цикlopентен-1-ил(фенил)метанон **3** и цикlopентил(фенил)метанон **4** с выходами 12, 16 и 9% соответственно.

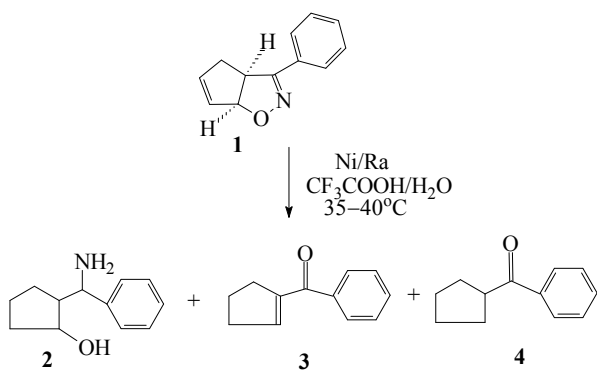


Схема 3

На основании рассмотренных выше литературных данных и анализа состава продуктов реакции, можно сделать вывод о том, что восстановительное расщепление цикlopентеноизоксазолина **1** является сложным многостадийным процессом (схема 4).

В данном процессе можно выделить стадии:

- 1) гидрирование двойной связи в цикlopентеновом фрагменте;
- 2) расщепление N–O-связи с образованием неустойчивого β -гидроксиимина;
- 3) восстановление β -гидроксиимина с образованием γ -аминоспирта **2**;
- 4) гидролиз иминогруппы β -гидроксиимина с образованием промежуточного β -гидроксикетона, который в результате дегидратации превратился в енон **3**;
- 5) восстановление части енона **3** до насыщенного кетона **4**.

Структуры полученных соединений были доказаны с помощью физико-химических методов анализа.

Так, в ИК-спектрах продуктов наблюдается исчезновение характеристичной полосы поглощения C=N-связи, присутствующей в спектре исходного изоксазолина при 1597 см^{-1} . При этом появление полосы в ИК-спектре цикlopент-1-енил(фенил)метанона **3** в области 1680 см^{-1} свидетельствует о наличии в молеку-

ле карбонильной группы, сопряженной с кратной связью и с бензольным кольцом.

Для аминоспирта **2** в ИК-спектре наблюдаются характеристические полосы поглощения гидроксильной и аминогрупп в области 3338 , 3498 и 3572 см^{-1} соответственно.

Значительное смещение полосы поглощения в область 3572 см^{-1} обусловлено, очевидно, образованием внутримолекулярной водородной связи между амино- и гидроксильной группами в данном соединении.

Спектры ПМР продуктов **2**, **3**, **4** приведены на рис. 1, 2, 3 соответственно, их спектральные характеристики даны в экспериментальной части.

Образование указанных выше трех продуктов в реакции восстановительного расщепления цикlopентеноизоксазолина **1** обусловлено, очевидно, значительной продолжительностью проведения реакции, а также повышенной активностью свежеприготовленного никеля Ренея, выполняющего в данной реакции роль и катализатора, и реагента. Это связано с тем, что восстановление идет на поверхности никеля за счет водорода, образующегося в результате взаимодействия металла с трифторуксусной кислотой.

Экспериментальная часть. Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), элюент: «эфир – петролейный эфир», проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO_4 . ИК-спектры полученных соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Nexus (Nicolet) в тонком слое для маслообразных продуктов. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР растворов веществ в CDCl_3 записаны на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Синтез цикlopентеноизоксазолина **1** проводился по методике [6].

Методика восстановительного расщепления изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте следующая.

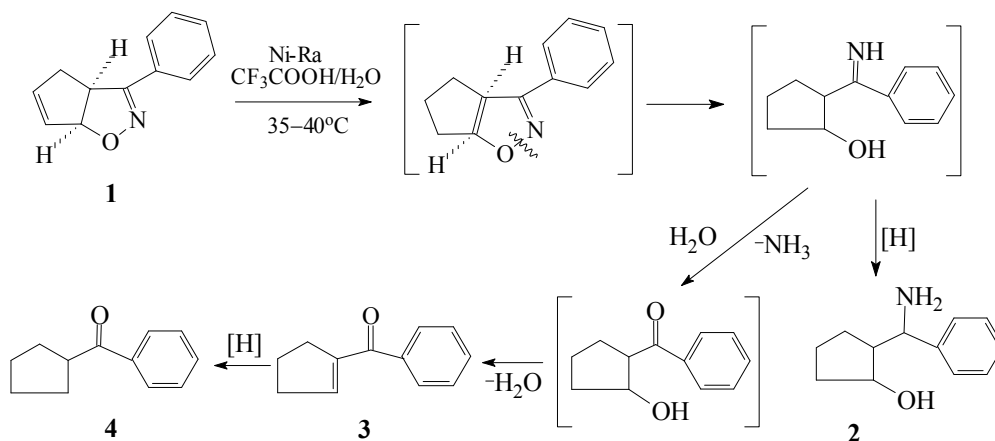


Схема 4

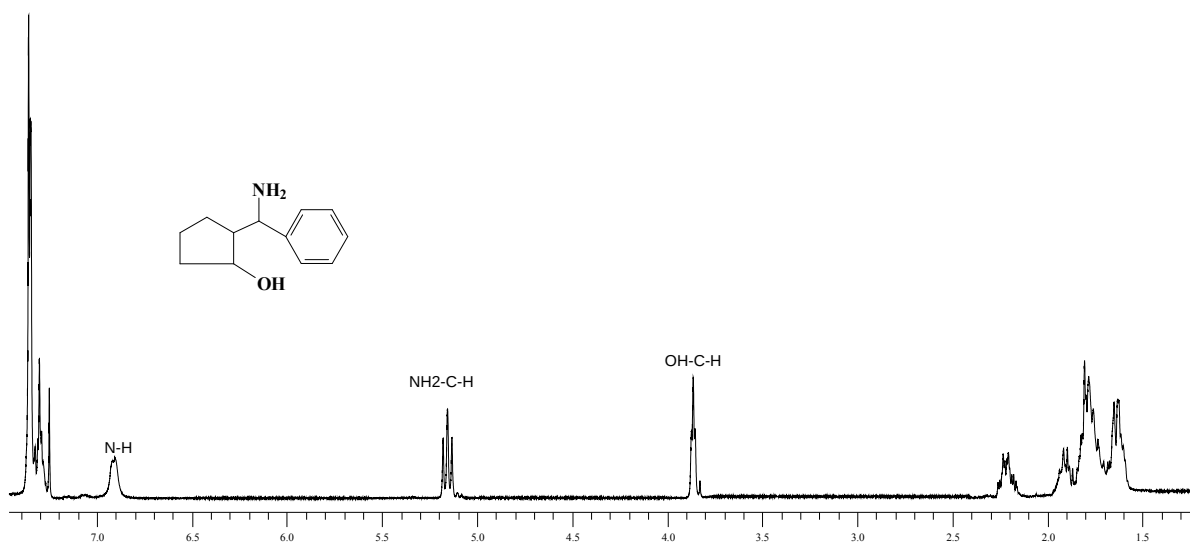


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр 2-[амино(фенил)метил]циклопентанола **2**

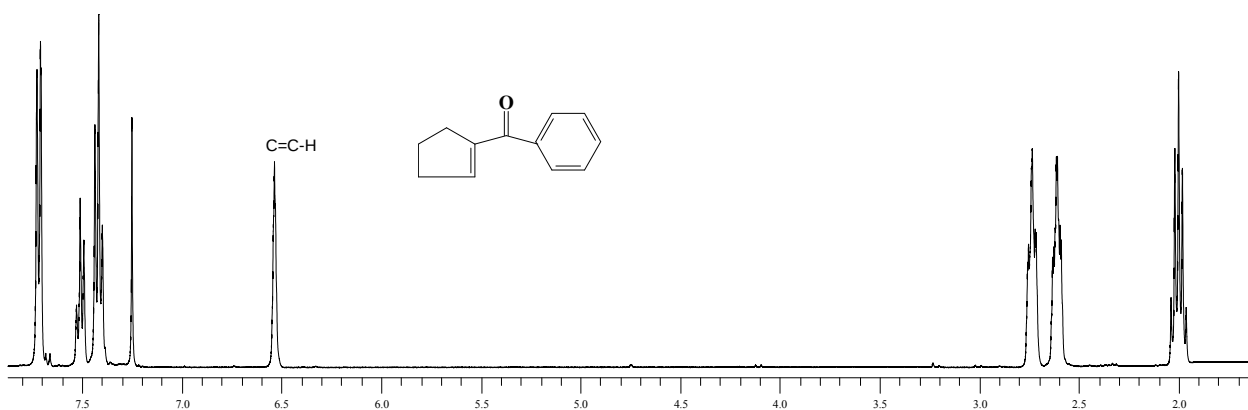


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр цикlopентенил(фенил)метанона **3**

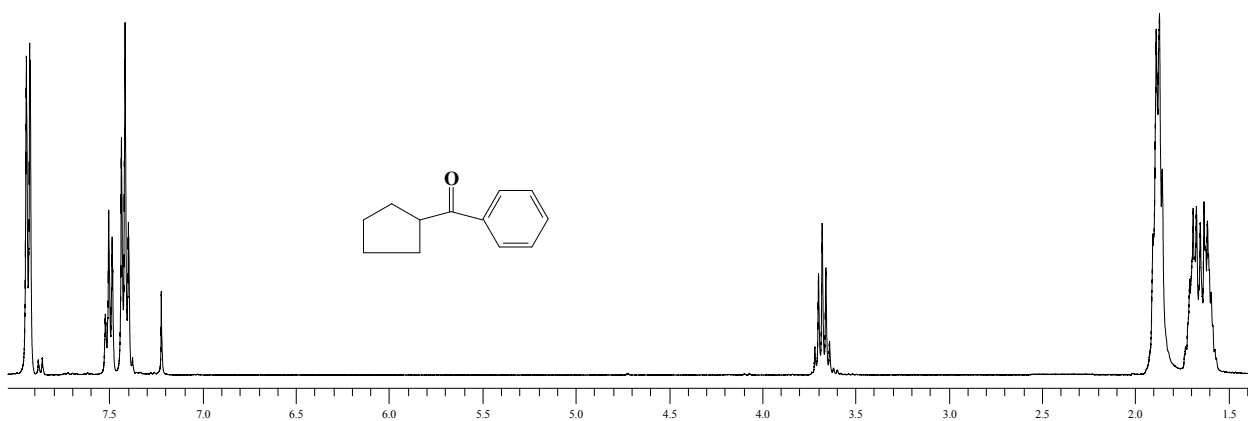


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр цикlopентил(фенил)метанона **4**

0,351 г (1,9 ммоль) изоксазолина **1** растворили в 25 мл трифторуксусной кислоты и 6 мл воды. К полученному раствору небольшими порциями добавляли 3,14 г Ni/Ra в течение 3 ч.

Реакционную смесь перемешивали 56 ч при температуре 35–40°C. Контроль за ходом реакции проводили с помощью аналитической ТСХ, обработку реакционной смеси осуществляли после исчезновения исходного изоксазолина. Трифторуксусную кислоту нейтрализовали до-

бавлением насыщенного раствора соды, и продукт экстрагировали диэтиловым эфиром. Полученный после удаления растворителя остаток (0,471 г) разделяли вначале колоночной хроматографией на окиси алюминия, а затем препаративной хроматографией на силикагеле. Выделили три продукта реакции с суммарным выходом 37%: 2-[амино(фенил)метил]-циклопентанол **2** – 0,043 г (12%); цикlopентенил(фенил)метанон **3** – 0,051 г (16%) и цикlopентил(фенил)метанон **4** – 0,030 г (9%).

2-[Амино(фенил)метил]циклопентанол 2.
 $T_{пл}$ 117–118°C. ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 1698, 3338, 3498, 3572.

Спектр ПМР (δ м. д., $CDCl_3$, J Гц): (7,27–7,38 м. (5H) $-C_6H_5$); 6,92 уш. с. (1H, $-NHH$); 5,18 т. (1H, $-CH-NH_2$, $J=9,20$); 3,83 т. (1H, $CH-OH$, $J=3,84$); 2,18–2,24 м. (1H, C-8); 1,84–1,88 м. (1H, $-NHH$); 1,65–1,83 м. (4H, $-O-H + -C-9 + -C-10 + -C-11$); 1,59–1,64 м. (2H, $-C-9 + -C-10 + -C-11$).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., $CDCl_3$): 140,57 (C(Ph)); 129,22 (м-C(Ph)); 128,33 (о-C(Ph)); 128,33 (п-C(Ph)); 73,80 ($-C-OH$); 55,79 ($-C-NH_2$); 51,26 ($-C-8$); 35,56 ($-C-11$); 26,5 ($-C-9$); 22,01 ($-C-10$).

Циклопент-1-енил(фенил)метанол 3. Масло. ИК-спектр, cm^{-1} : 1680, 2868, 2952.

Спектр ПМР (δ м. д., $CDCl_3$, J Гц): (7,73 м. (2H) + 7,51 м. (1H) + 7,43 (2H) $-C_6H_5$); 6,55 м. (1H, H-12, $J_1=1,8$); 2,73 д. т. (2H, H-11 α + H-11 β , $J_1=9,5$; $J_2=7,7$; $J_3=1,8$); 2,63 м. (2H, H-9 α + H-9 β , $J_1=9,7$; $J_2=4,6$; $J_3=2,3$); 2,02 м. (2H, H-10 α + H-10 β , $J_1=15,4$; $J_2=7,7$).

Циклопентил(фенил)метанол 4. Масло. ИК-спектр, cm^{-1} : 1642, 2868, 2952.

Спектр ПМР (δ м. д., $CDCl_3$, J Гц): 7,98 м. (2H) + 7,54 м. (1H) + 7,45 (2H) ($-C_6H_5$); 3,72 кв. (1H, H-8, $J_1=15,6$, $J_2=7,9$); 1,86–1,96 м. (4H, H-9 α + H-9 β + H-12 α + H-12 β , $J_1=15,8$; $J_2=7,2$; $J_3=2,0$); 1,62–1,74 м. (4H, H-10 α + H-10 β + H-11 α + H-11 β).

Заключение. Таким образом, восстановительное расщепление цикlopентеноизоксазолинов под действием никеля Ренея в трифторуксусной кислоте привело с умеренными выходами к ацилциклопентановым производным. При этом в результате реакции происходило не только

расщепление изоксазолинового гетероцикла, но и восстановление $C=C$ -связи, имеющейся в цикlopентановом кольце исходного соединения.

Синтезированные соединения являются, с одной стороны, перспективными синтонами для синтеза новых аза-, оксапростаноидов, а с другой стороны, представляют интерес в плане изучения их биологической активности.

Литература

1. Лахвич, Ф. А. Производные изоксазола в синтезе простаноидов / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35, вып. 12. – С. 1749–1781.
2. Лахвич, Ф. А. Синтез, химические трансформации и проблемы применения производных изоксазола в полном химическом синтезе природных соединений / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева, А. А. Ахрем // ХГС. – 1989. – № 4. – С. 435–453.
3. Huisgen, R. Reaktionen der Knallsaure mit ungesattigten Verbindungen / R. Huisgen, M. Christl // Chem. Ber. – 1973. – Vol. 106. – P. 3291–3298.
4. Jager, V. Synthesis via isoxazolines II. Novel 4-substituted-2-isoxazolines by endo-deprotonation/alkylation / V. Jager, W. Schwab // Tetrahedron Lett. – 1978. – № 34. – P. 3129–3132.
5. Соколов, С. Д. Исследование в ряду изоксазола / С. Д. Соколов, Г. Б. Тихомирова, К. Ф. Турчин // ХГС. – 1985. – № 5. – С. 609–610.
6. Лахвич, Ф. А. Синтез конденсированных изоксазолинов на основе цикlopентадиена / Ф. А. Лахвич, И. П. Антонец, Я. М. Каток // Докл. НАН Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 55–58

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПЕНТЕНОИЗОКСАЗОЛИНОВ С БРОМНОВАТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

The title reaction was studied as the method of functional groups introduction into the cyclopentane ring of cyclopenteneisoxazolines, the key intermediates of prostanoids synthesis within nitrile oxides approach. The reagent – HOBr – was generated in situ by dissolving bromine in water. The interaction of the latter with cyclopenteneisoxazolines containing aliphatic and aromatic side chains gave hydroxybromides and dibromides as the main products. If the aromatic substituent of substrate contained two methoxy-groups the bromination of benzene ring proceeded along with the main A_E -reaction. The obtained hydroxybromides are the regioisomers of compounds synthesized recently by two stage scheme including cyclopenteneisoxazolines epoxidation and subsequent epoxide ring cleavage.

Введение. Простагландины относятся к природным соединениям, которые присутствуют почти во всех тканях млекопитающих и играют важную роль регуляторов функционирования сердечно-сосудистой, дыхательной, пищеварительной, репродуктивной систем, т. е. затрагивают практически все важнейшие системы организма человека и животных. Затруднения при выделении из природного сырья, высокая лабильность простагландинов и широкий спектр биологической активности диктуют необходимость разработки путей полного синтеза данных соединений. В частности, аналоги простагландинов могут быть получены в результате нитрилоксидного (изоксазольного) подхода (схема 1) [1].

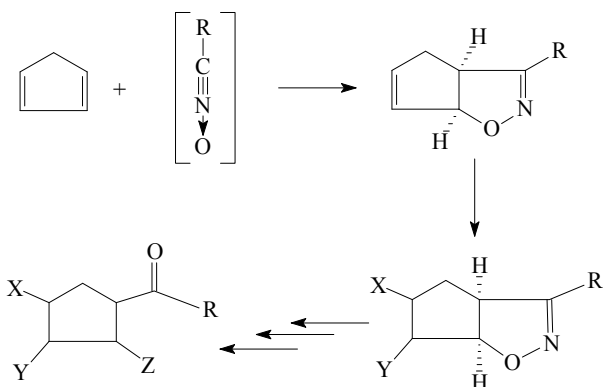


Схема 1

Разработка схемы синтеза простаноидов в рамках изоксазольного метода на основе цикlopентеноизоксазолинов **1** включает необходимость решения задачи по введению в цикlopентановое кольцо ключевых соединений кислородсодержащих функциональных групп. Данная задача может быть решена с использованием различных химических трансформаций по $C=C$ -связи соединений **1**. С этой целью ранее были изучены: 1) реакция окисления перманганатом калия, в результате чего были выделены вицинальные *цис*-диолы (схема 2) [2]; 2) двухстадийная схема получения бромгидринов, которая включает эпексидирование $C=C$ -связи цикlopентанового кольца и последующее

раскрытие оксиранового цикла бромоводородной кислотой (схема 3) [3, 4].

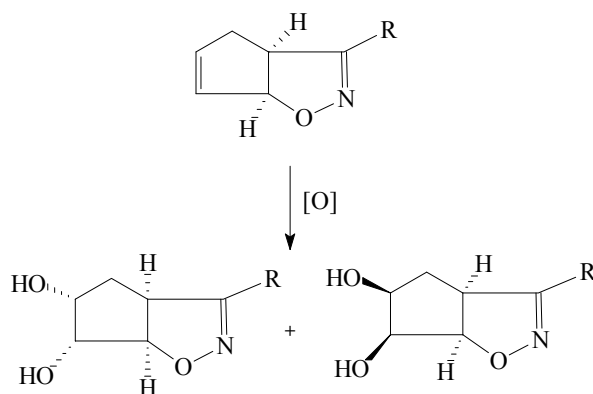


Схема 2

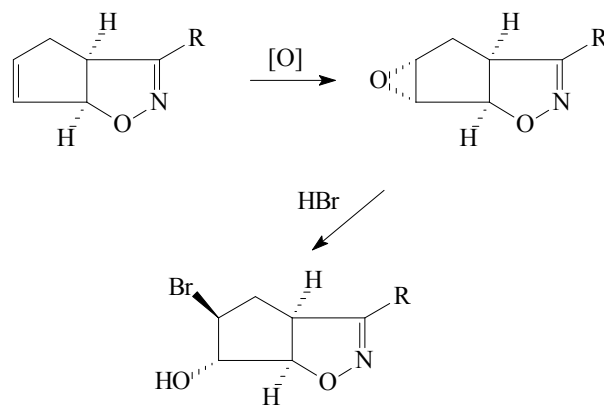
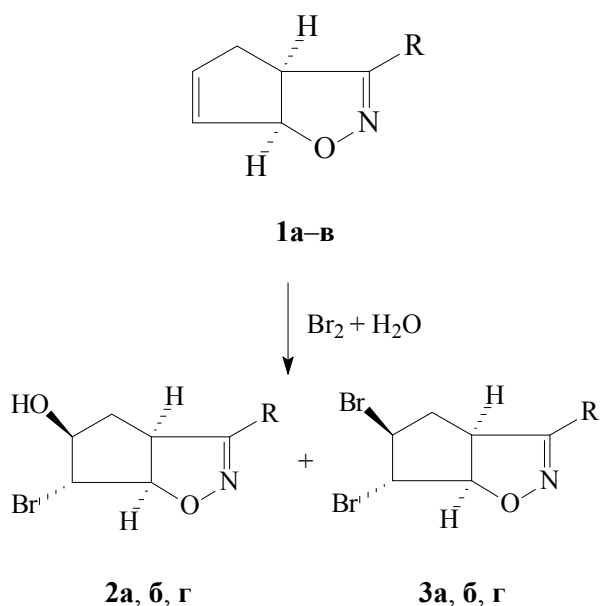


Схема 3

Основная часть. Настоящее исследование посвящено изучению одного из методов введения OH-группы и брома в цикlopентановое кольцо посредством реакции электрофильного присоединения бромноватистой кислоты (схема 4). В отличие от синтеза бромгидринов через эпексиды в данном методе целевые соединения доступны в одну, а не в две стадии.

Бромноватистая кислота образуется, как известно, в результате растворения брома в воде



R = Ph (**a**); i-Bu (**б**); 3,4-(OMe)₂-C₆H₃ (**в**); 3-Br-4,5-(OMe)₂-C₆H₂ (**г**)

Схема 4

В качестве модельного соединения был выбран 3-фенилциклопент-5-ен[d]-изоксазолин **1a**, взаимодействие последнего с бромноватистой кислотой проводили в водно-спиртовой среде.

В результате реакции и последующего хроматографического разделения органиче-

ских продуктов был выделен бромгидрин **2a** наряду с дибромпроизводным **3a**. Выходы продуктов **2a** и **3a** составили соответственно 12,1 и 36,5%.

Проведение титульной реакции с 3-изобутилциклопент-5-ен[d]изоксазолином **16** привело к получению аналогичных продуктов **2б** и **3б** с выходами 32 и 33% соответственно. С целью повышения выхода целевых бромгидринов было изучено взаимодействие 3-(3,4-диметоксифенил)-циклопент-5-ен[d]изоксазолина **1в** с бромноватистой кислотой в присутствии карбоната серебра. Неорганическую соль вводили в реакцию на стадии получения бромноватистой кислоты, поскольку в этом случае из реакционной смеси удаляются анионы брома, которые конкурируют с гидроксильным анионом на стадии нуклеофильной атаки. В результате проведения реакции в данных условиях были получены продукты **2г** и **3г** с выходами 21 и 18% соответственно.

Следует отметить, что в данном случае наряду с присоединением брома по C=C-связи цикlopентеноизоксазолина также наблюдалось замещение водорода на бром по свободному *o*-положению в бензольном кольце заместителя. Очевидно, это обусловлено сильным активирующим влиянием двух электронодонорных заместителей – метоксигрупп – в данном субстрате, что обеспечивает протекание S_E-реакции в мягких условиях. Результаты исследований приведены в таблице.

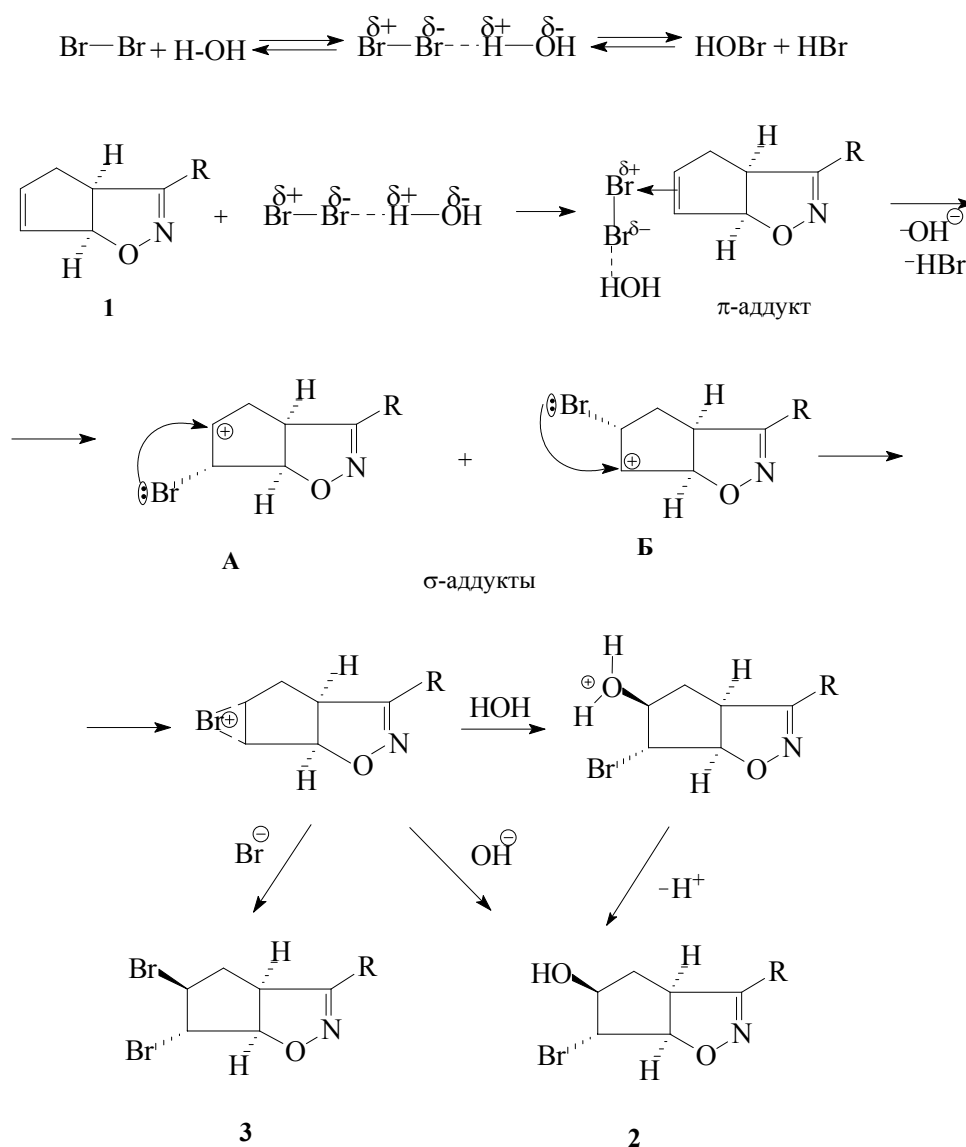
Таблица

Результаты реакции гипобромирования

Субстрат		Бромгидрин		Бромпроизводное	
№ соединения	Название	Структурная формула	Выход, %	Структурная формула	Выход, %
1a	3-Фенил-циклопент-5-ен[d]-изоксазолин		12,1		36,5
16	3-Изобутил-циклопент-5-ен[d]-изоксазолин		32,0		33,0
1в	3-(3,4-Диметоксифенил)-циклопент-5-ен[d]-изоксазолин		21,0		18,0

По механизму гипобромирования относится к реакциям электрофильного присоединения (схема 5). Первоначально происходит поляризация молекулы брома под действием полярного растворителя и/или образование бромноватистой кислоты. Далее в электрофильной атаке может участвовать атом брома, несущий частичный положительный заряд, как в молекуле бромноватистой кислоты, так и в поляризованной молекуле брома. При взаимодействии электрофила с π -электронами субстрата образуется π -аддукт, который в соответствии с классической схемой механизма A_E -реакции превращается в σ -аддукты (А и Б). Последние стабилизируются в виде циклического бромониевого катиона за счет внутримолекулярной атаки неподеленной пары электронов брома. Образование продуктов **2** и **3** достигается в результате последующей *транс*-атаки нуклеофилов, в роли которых конкурируют вода, гидроксид-анион или анион брома.

Следует отметить, что в результате реакции не наблюдалось образование регио- и диастереомерных продуктов с иной стереохимией расположения вводимых функциональных групп. На основании этих данных можно сделать вывод, что первоначальная атака электрофила стереоселективно идет со стороны, противоположной изоксазолиновому гетероциклу. Последующая атака нуклеофила идет со стороны, противоположной циклическому бромониевому катиону, таким образом обеспечивается *транс*-стереохимия присоединения. При этом атака нуклеофила направлена преимущественно по С-10 (здесь и далее по тексту используется простагландиновая нумерация соединений), что обусловлено несколько большими пространственными затруднениями, создаваемыми гетероциклом, по сравнению с двумя атомами водорода С-9 метиленового звена.



Структура полученных продуктов доказана с помощью спектральных методов. Так, в ИК-спектрах полученных бромгидринов **2a**, **б**, **г** появляется характеристическая полоса поглощения гидроксильной группы в области 3400–3500 см⁻¹.

В ИК-спектрах дибромидов отсутствует полоса поглощения ОН-группы при наличии полос поглощения замещенного бензольного кольца в случае ароматических заместителей, а в области «отпечатков пальцев» – полосы, отвечающей валентным колебаниям связи C–Br (693, 709 см⁻¹).

Относительное *транс*-расположение электрофильного и нуклеофильного фрагментов реагента в аддуктах следует из рассмотренного выше механизма и подтверждается анализом спектральных данных полученных соединений. В спектрах ПМР по сравнению со спектрами исходных соединений исчезают сигналы винильных протонов и наблюдаются сигналы всех протонов, присутствующих в предложенных структурах. Так, для бромгидрина **2a** сигнал Н-12 проявляется в виде дублета в области 5,4 м. д. с константой $J = 9,2$ Гц, обусловленной спин-спиновым взаимодействием с С-8 протоном. Последний проявляется в виде триплета дублетов при 4,21 м. д. Для сравнения следует отметить, что в ПМР-спектре региоизомерного бромгидрина, который был синтезирован в результате двухстадийной схемы через эпоксидирование цикlopентеноизоксазолинов [3, 4], сигналы Н-12 и Н-8 наблюдаются при δ 5,02 и 4,18 м. д. соответственно. Сигнал в области 4,3–4,5 м. д. в спектрах бромгидринов **2** отвечает протону Н-10, в то время как в дибромиде сигналы аналогичных протонов сдвигаются в несколько более сильное поле (4,2–4,3 м. д.).

Предполагаемая структура подтверждается также данными спектров ¹³С ЯМР, в которых проведено отнесение сигналов всех углеродов, присутствующих в предложенных структурных формулах соединений **2a**, **б**, **г** и **3a**, **б**, **г**.

Экспериментальная часть. Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), элюент: «эфир – петролейный эфир», проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO₄. ИК-спектры полученных соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Nexus (Nicolet) в тонком слое для маслообразных продуктов. Спектры ¹Н и ¹³С ЯМР растворов веществ в CDCl₃ записаны на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Выходы продуктов приведены в таблице выше.

Синтез цикlopентеноизоксазолинов **1a–в** проводился по методике [7].

Карбонат серебра получали по методике [8].

Взаимодействие цикlopентеноизоксазолинов **1a, **б** с бромноватистой кислотой.** К раствору, полученному из 1,78 ммольа цикlopентеноизоксазолина **1** и 15 мл спирта, охлажденному на ледяной бане до 0°C, добавили 2 н. NaOH до pH = 8,5. Затем из капельной воронки постепенно при перемешивании и температуре 0–5°C прибавили раствор 0,2 мл брома в 20 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре еще 5 ч, после чего оставили на двое суток при температуре около –10°C, контролируя ход реакции с помощью аналитической ТСХ.

К реакционной смеси добавили последовательно 10%-ный раствор тиосульфата натрия до ее обесцвечивания, затем раствор соды до нейтрального pH среды.

Водный спирт удалили на роторном испарителе, остаток экстрагировали эфиром (3×20 мл). Объединенные органические слои сушили сульфатом натрия, растворитель упарили. Полученный остаток подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (эфир – петролейный эфир). В результате были выделены бромгидрины **2a**, **б** наряду с дибромпроизводными **3a**, **б**.

Транс-6-бром-5-гидрокси-3-фенилциклопентан[d]изоксазолин **2a**. Масло. Брутто-формула C₁₂H₁₂NO₂Br.

ИК-спектр, см⁻¹: 700, 1450, 1497, 1584, 1600, 3400–3500.

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl₃, J Гц): 7,69 м. (2H); 7,43 м. (3H, –C₆H₅); 5,41 д. (1H, Н-12, $J = 9,5$); 4,50 т. д. (1H, Н-10; $J_1 = 2,8$; $J_2 = 2,3$; $J_3 = 0,5$); 4,40 уш. с. (1H, Н-11); 4,21 т. д. (1H, Н-8, $J_1 = 9,5$; $J_2 = 7,1$; $J_3 = 2,6$); 2,74 м. (1H, Н-9^A, $J^{\text{гем}} = 14,9$; $J_2 = 9,7$); 2,17 д. (1H, Н-9^B, $J^{\text{гем}} = 14,9$).

Спектр ¹³С ЯМР (δ м. д., CDCl₃): 160,4 (C=N); 130,5; 129,0; 127,8; 127,2 (C₆H₅); 93,0 (C-12); 75,5 (C-11); 56,6 (C-8); 50,7 (C-10); 36,8 (C-9).

Транс-5,6-дибром-3-фенилциклопентан[d]изоксазолин **3a**. Масло. Брутто-формула C₁₂H₁₁NOBr₂.

ИК-спектр, см⁻¹: 693, 709, 1448, 1497, 1584, 1599.

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl₃, J Гц): 7,62 м. (2H); 7,42 м. (3H, –C₆H₅); 5,37 д. д. (1H, Н-12, $J_1 = 10,0$; $J_2 = 5,1$); 4,50 д. д. (1H, Н-11, $J_1 = 6,2$; $J_2 = 5,4$); 4,30–4,38 м. (2H, Н-8, Н-10); 2,66–2,75 м. (1H, Н-9^A); 2,48–2,57 м. (1H, Н-9^B).

Спектр ¹³С ЯМР (δ м. д., CDCl₃): 160,4 (C=N); 130,5; 129,0; 127,8; 127,2 (C₆H₅); 93,0 (C-12); 75,5 (C-11); 56,6 (C-8); 50,7 (C-10); 36,8 (C-9).

Транс-6-бром-5-гидрокси-3-изобутилциклопентан[d]изоксазолин **2б**. Масло. Брутто-формула C₁₀H₁₆NO₂Br.

ИК-спектр, см⁻¹: 849, 1465, 1541, 1597, 3390–3450.

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl₃, J Гц): 5,00 д. д. (1H, Н-12, $J_1 = 10,2$; $J_2 = 1,3$); 4,15–4,25 м. (2H, Н-10, Н-11); 1,32–1,42 м. (1H, –CH–); 1,00 д. (3H, –CH₃); 0,92 д. (3H, –CH₃).

Транс-5,6-дибром-3-изобутилциклопентан-[d]изоксазолин **2в**. Масло. Брутто-формула $C_{10}H_{15}NOBr_2$.

ИК-спектр, cm^{-1} : 709, 733, 1466, 1619.

Спектр ПМР (δ м. д., $CDCl_3$, J Гц): 5,12 д. д. (1H, H-12, $J_1 = 9,7$; $J_2 = 5,2$); 4,40 д. д. (1H, H-11, $J_1 = 6,4$; $J_2 = 5,2$); 4,20–4,24 м. (1H, H-10); 1,92–2,02 м. (1H) + 2,08–2,16 м. (1H, $-C(=N)CH_2-$); 1,2–1,3 м. (1H, $-CH-$); 1,01 д. (3H, $-CH_3$); 0,94 д. (3H, $-CH_3$).

Присоединение бромноватистой кислоты к циклопентеноизоксазолину **1в** в присутствии карбоната серебра. При перемешивании приготовили смесь 0,5 мл брома в 32 мл воды, к которой небольшими порциями прибавили свежеприготовленный карбонат серебра до полной гомогенизации раствора. Полученный раствор постепенно из капельной воронки при перемешивании и температуре 0–5°C прибавили к реакционной смеси, приготовленной из 1,75 ммольа циклопентеноизоксазолина, 40 мл спирта с добавлением 2 н. NaOH. Смесь перемешивали при этой температуре еще 5 ч, после чего оставили на двое суток при температуре около –10°C. Затем добавили последовательно 10%-ный раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания и раствор соды до нейтрального pH среды.

Водный спирт удалили на ротаторном испарителе, остаток экстрагировали эфиром (3×20 мл). Объединенные органические слои сушили сульфатом натрия, растворитель упарили. Полученный остаток подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (эфир – петролейный эфир). В результате были выделены бромгидрины **2г** наряду с дибромпроизводными **3г**.

Транс-6-бром-5-гидрокси-3-(5-бром-3,4-диметокси)фенилциклопентан[d]изоксазолин **2г**. Масло. Брутто-формула $C_{10}H_{15}NOBr_2$.

ИК-спектр, cm^{-1} : 700, 783, 1584, 1598, 2840, 2937, 2972.

Спектр ПМР (δ м. д., $CDCl_3$, J Гц): 7,08 с. (1H); 7,09 с. (1H); 5,46 д. (1H, H-12, $J = 9,7$); 4,50 т. д. (1H, H-8); $J_1 = 11,2$; $J_2 = 9,7$; $J_3 = 1,5$); 4,40 м. (1H, H-10; $J_1 = 4,0$); 4,21 с. (1H, H-11); 3,86 с. (3H, $-OCH_3$); 3,92 с. (3H, $-OCH_3$); 2,50 м. (1H, H-9 $^{\alpha}$, $J^{гем} = 14,4$; $J_2 = 9,7$; $J_3 = 4,6$); 1,98 м. (1H, H-9 $^{\beta}$, $J^{гем} = 14,5$; $J_2 = 2,0$).

Транс-5,6-дибром-3-(5-бром-3,4-диметокси)-фенилциклопентан[d]изоксазолин **3г**. Масло. Брутто-формула $C_{14}H_{14}NO_3Br_3$.

Спектр ПМР (δ м. д., $CDCl_3$, J Гц): 7,08 с. (1H); 7,09 с. (1H); 5,15 д. д. (1H, H-12; $J_1 = 9,0$; $J_2 = 5,0$); 4,71 д. т. (1H, H-8; $J_1 = 8,9$; $J_2 = 1,0$); 4,28 д. кв. (1H, H-10; $J_1 = 15,0$; $J_2 = 9,0$; $J_3 = 2,0$); 4,05 д. д. (1H, H-11; $J_1 = 8,7$; $J_2 = 5,1$); 3,87 с.

(3H, $-OCH_3$); 3,92 с. (3H, $-OCH_3$); 2,10–2,05 м. (2H, H-9 $^{\alpha}$ +H-9 $^{\beta}$, $J^{гем} = 14,5$; $J_2 = 8,7$; $J_3 = 7,8$).

Закключение. Таким образом, реакция циклопентеноизоксазолина с раствором брома в воде протекает стереоселективно как *транс*-присоединение. Кроме того, наблюдается высокая региоселективность, т. е. преимущественно образуются продукты, в которых OH-группа находится в C-10-положении. Синтезированные бромгидрины являются региоизомерами соединений, полученных ранее через эпексидирование циклопентеноизоксазолинов, причем удалось сократить число стадий в синтезе бромгидринов, что немаловажно в любой многостадийной схеме синтеза сложных природных соединений. Использование полученных продуктов в синтезе простаноидов позволяет значительно расширить ассортимент интермедиатов в синтезе новых биологически активных соединений.

Литература

1. Лахвич, Ф. А. Производные изоксазола в синтезе простаноидов / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35, вып. 12. – С. 1749–1781.
2. Антонец, И. П. Изучение перманганатного окисления циклопентеноизоксазолинов / И. П. Антонец, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 14–18.
3. Реакция эпексидирования циклопентеноизоксазолинов / И. П. Антонец [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 50–52.
4. Антонец, И. П. Взаимодействие оксиранил-циклопентаноизоксазолинов с бромистоводородной кислотой / И. П. Антонец, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 10–13.
5. Reich, H. Über Gallensäuren und Verwandte Stoffe / H. Reich, T. Reichstein // Helv. Chim. Acta. – 1943. – Vol. 26. – S. 562–585.
6. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 ч. / В. Л. Белобородов [и др.]; под общ. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Ч. 1: Основной курс. – 640 с.
7. Лахвич, Ф. А. Синтез конденсированных изоксазолинов на основе цикlopentadiена / Ф. А. Лахвич, И. П. Антонец, Я. М. Каток // Докл. НАН Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 55–58.
8. McCloskey, C. M. β -D-Glucose-2,3,4,6-tetraacetate / C. M. McCloskey, G. H. Coleman // Organic Syntheses. – 1955. – Coll. Vol. 3. – P. 434.

В. Л. Флейшер, ст. преподаватель; Ж. В. Бондаренко, доцент;
А. И. Ламоткин, доцент

СИНТЕЗ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ОКИСЛЕНИЕМ СПИРТОВ МЕТОДОМ КОРИ

The aim of the given work is the reception of new nonsaturated aldehydes for the purpose of their use as components for perfumery-cosmetic compositions. Synthesis of aldehydes was carried out by oxidation of corresponding alcohols by chlorochromate pyridine (PCC) in the environment of chloride methylene. As initial alcohols the 9-decenol, cis-6-nonenol, 2-kamfolenilidenbutanol and nopol were used. Comparing results of oxidation of the alcohols used in work, it is possible to assume, that the output of aldehydes is influenced only by the alcohol nature, and possibility of isomeric regroupings in the subacidic environment which possesses PCC. In other cases, the output of aldehydes can come nearer to the quantitative one.

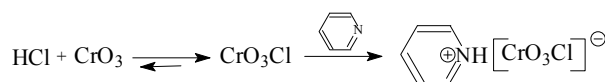
Введение. Совершенствование тонкого органического синтеза и появление новых современных инструментальных методов анализа дало огромный толчок к развитию химии душистых веществ, появлению новых синтетических соединений, пришедшие на замену натуральным и дорогим эфирным маслам. Тенденциями последнего десятилетия в производстве парфюмерно-косметической продукции стало появление новых запахов цветочного и фантазийного направления. Создание таких композиций невозможно без использования новых синтетических душистых веществ (СДВ), в частности альдегидов, которые являются носителями свежих запахов от травянистого до цветочно-пряного направления. Альдегиды, используемые в настоящее время в парфюмерно-косметической промышленности, являются ненасыщенными соединениями, обладающими несколькими двойными связями. Синтез ненасыщенных альдегидов, как правило, осуществляют окислением первичных спиртов либо конденсацией. Поэтому целью настоящей работы является проведение анализа методов окисления ненасыщенных спиртов и синтез некоторых новых альдегидов, не описанных в литературе.

Окисление – одна из фундаментальных реакций в органической химии. Применительно к спиртам существует множество реагентов, позволяющих проводить процесс мягкого окисления, не затрагивая кратные связи. Одним из таких реагентов являются различные производные шестивалентного хрома.

Одним из первых реагентов, используемых для окисления спиртов, был хромпиридиновый комплекс (ХПК), разработанный Колинсом, позволяющий окислять первичные и вторичные спирты с высоким, до 98%, выходом [1]. Однако существует множество проблем, связанных как с самим ХПК, так и с методикой. В частности, для окисления спиртов используется большой избыток окислительного реагента по отношению к спирту – 6 : 1. Другим недостатком является методика приготовления само-

го ХПК, в соответствии с которой оксид хрома(VI) растворяют в пиридине, что иногда сопровождается воспламенением последнего. Кроме того, окисление первичных спиртов до альдегидов характеризуется невысокой селективностью.

Подобных недостатков лишен другой, разработанный позднее Кори с сотрудниками, реагент – хлорохромат пиридин (ХХП) [2, 3]. В связи с тем, что работы Кори в области исследований реакционной способности ХХП для окисления первичных и вторичных спиртов лишь немного изучены, до 1975 г. были опубликованы лишь немногие данные. Первое преимущество ХХП в том, что методика его получения проста и безопасна. Вначале растворяют оксид хрома(VI) в 6 н. соляной кислоте, в результате чего образуется нестабильная хлорохромовая кислота; при последующем добавлении пиридина при температуре 0°C выпадает осадок:



ХХП представляет собой кристаллы желто-оранжевого цвета, стабильные на воздухе, не гигроскопичные, что позволяет использовать его длительное время без изменения окислительных свойств.

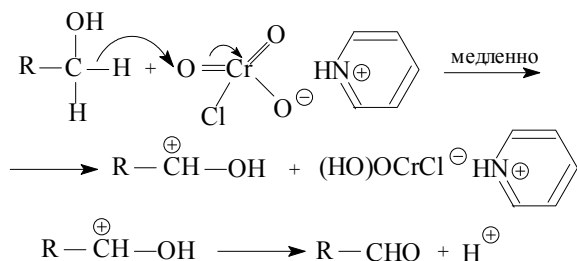
Второе преимущество ХХП состоит в том, что он обладает высокой селективной способностью окислять первичные спирты в альдегиды. Выход альдегидов и кетонов при использовании лишь 1,5-мольного избытка ХХП больше, чем при использовании реагента Колинса. ХХП обладает немного кислым характером и обычно не реагирует с двойными С=С-связями. Однако он может способствовать изменению *цис-транс*-конфигурации двойных связей [4]. Кроме того, в некоторых случаях это приводит к образованию других продуктов, например при окислении цитронеллола в качестве продукта реакции с хорошим выходом получен пулегон. С целью исключения подобных процессов при окислении в реакционную смесь

добавляют небольшое количество безводного ацетата натрия [2].

Изучение стереохимии окисления первичных спиртов ХХП было проведено на примере октанола-1 [5]. В работе исследовалось соотношение спирта и ХХП на продолжительность и количественный выход альдегида. Показано, что оптимальным соотношением спирта и ХХП является 1,0 : 1,1. Выход при этом достигает 98%. Дальнейшее увеличение ХХП не приводит к повышению выхода. Во всех случаях процесс окисления заканчивался в течение 1 ч.

В литературе встречается несколько сообщений, рассматривающих кинетику и механизм окисления спиртов ХХП [6, 7]. Банерием была изучена кинетика окисления ХХП нескольких алифатических и ароматических спиртов. На основе экспериментальных данных им было предложено два различных пути окисления (а и б).

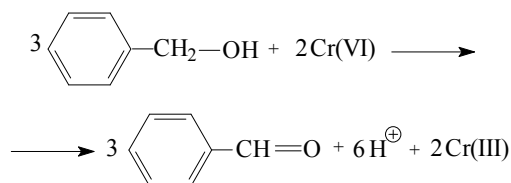
Путь а:



Путь б:



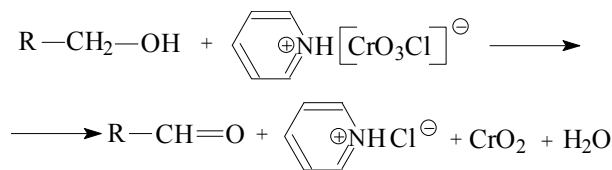
Далее была предложена стехиометрия, включающая перенос трех электронов, в результате которой Cr(VI) восстанавливался до Cr(III):



Ранее Браун [5] исследовал стехиометрию этого процесса окисления. Спирты окисляли посредством метода Кори, используя теоретическое количество ХХП. В результате было предложено, что реакция может включать перенос только двух электронов.

В ходе окисления спиртов ХХП постепенно превращается в черную смолообразную массу, из которой экстрагируют остатки альдегидов. Однако вследствие вязкой консистенции часть альдегидов остается, что в целом снижает вы-

ход продукта. Поэтому предложено использовать ХХП, нанесенный на алюминий [8]. Использование ХХП/Al позволяет добиться высоких выходов, особенно при окислении вязких спиртов.



Вследствие того что в состав реагента Кори входит высокотоксичный Cr(VI), который приводит к загрязнению окружающей среды, предложены новые методы, позволяющие значительно повысить селективность окисления при использовании лишь каталитических количеств ХХП. Так, в одном из новых методов в качестве соокислителя наряду с ХХП используют H_5IO_6 [9, 10]. При этом для окисления используют 2 мол. % ХХП и 1,05 эквивалентное количество H_5IO_6 . Проведенные исследования показали, что использование в качестве окислителя ХХП/ H_5IO_6 позволяет получить количественные выходы карбонильных соединений за 2 ч.

В настоящее время существует множество других реагентов и методов для окисления ненасыщенных спиртов. В литературе приводится информация об использовании в качестве мягкого реагента поливинилхлорохромат пиридина (ПВХХП), представляющего, по сути, аналог ХХП [11]. Отличие в том, что вместо пиридина используется поливинилпиридин. Недостатком данного окислительного реагента является необходимость использования его большого избытка – 3,5–3,9 моля на 1 моль спирта.

В последние годы появилось множество научных публикаций, в которых в качестве окислительного агента используется не ХХП и его модификации, а непосредственно дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [12]. Процесс окисления осуществляется в отсутствие растворителя при непосредственном взаимодействии $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со спиртами при эквивалентном соотношении в условиях комнатной температуры. Продолжительность реакции составляет 20–30 мин. По окончании процесса альдегиды экстрагируются хлористым этиленом либо диэтиловым эфиром. Выход составляет до 97%. Указывается, что данный метод подходит для окисления как насыщенных, так и ненасыщенных первичных и вторичных, алифатических и ароматических спиртов.

Кроме окислительных агентов на основе хрома существует множество других эффективных реагентов. В частности, для окисления ненасыщенных спиртов применение нашел озон в присутствии каталитических количеств 2-йодо-

бензойной кислоты. Однако селективность данного метода составляет 60–70% [13, 14].

Таким образом, из обзора литературы видно, что наиболее простым и безопасным методом получения альдегидов является использование ХХП, позволяющего получать альдегиды с большими выходами и селективностью. Поэтому целью данной работы является синтез некоторых существующих альдегидов окислением спиртов ХХП, а также получение новых альдегидов, не описанных ранее в литературе, для применения их в производстве композиций, используемых в производстве парфюмерно-косметической продукции.

Основная часть. При выполнении данной работы для анализа исходных веществ и продуктов реакции использовался метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ проводился на хроматографе Цвет-800 с пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографического анализа: капиллярная колонка – из нержавеющей стали; длина – 60 м; внутренний диаметр – 0,33 мм; неподвижная фаза – OV-101; температура термостата колонки – 160°C, испарителя – 270°C, переходной камеры – 220°C. Скорость газоносителя (азот) – 50 мл/мин, водорода – 28 мл/мин, воздуха – 145 мл/мин. Избыточное давление на входе в колонку – 0,05 МПа.

В качестве исходных веществ использовали следующие спирты: цис-6-ноненол, 9-деценол, деканол, нопол и 2-камфоленилиденбутанол (торговое название Bacdanol (IFF)).

Влияние соотношения ХХП и спирта на выход альдегида при 20°C было рассмотрено на примере бакданола. Количество ХХП на 1 моль бакданола составляло: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0. Синтез бакданала осуществляли по следующей методике. В коническую колбу помещали 2,37 г (0,11 ммоль) ХХП (молярное соотношение бакданол : ХХП составляло 1 : 0,5) и 50 мл хлористого метилена. Смесь встряхивали интенсивно в течение 10 мин. При этом часть ХХП растворялась. Параллельно растворяли 4,6 г бакданола (22 ммоль) в 10 мл хлористого метилена и далее медленно при постоянном встряхивании добавляли полученный раствор к суспензии ХХП. Колбу закрывали стеклянной пробкой и далее полученную смесь встряхивали в течение 3 ч. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси, экстрагировали гексаном (5 мл), фильтровали через тонкий слой силикагеля и определяли содержание бакданала методом газовой хроматографии. По окончании реакции ХХП представлял собой черную смолообразную массу. Выделение альдегида из реакционной смеси осуществляли экстракцией гексаном (3 раза по 60 мл). Полученные экстракты объединяли и фильтровали через тонкий слой силикагеля с целью удаления остатков отработанного ХХП. Из полученного прозрачного

раствора с использованием ротационного пленочного испарителя марки ИР-1МЗ при остаточном давлении 20 мм рт. ст. проводили отгонку растворителя и определяли выход и чистоту полученного продукта. Аналогичные исследования были проведены при других мольных соотношениях бакданола и ХХП. Анализируя результаты исследований, приведенные на рисунке, можно предположить, что наиболее целесообразным является использование 1,5-мольного избытка ХХП, что позволяет достичь почти количественного выхода альдегида.

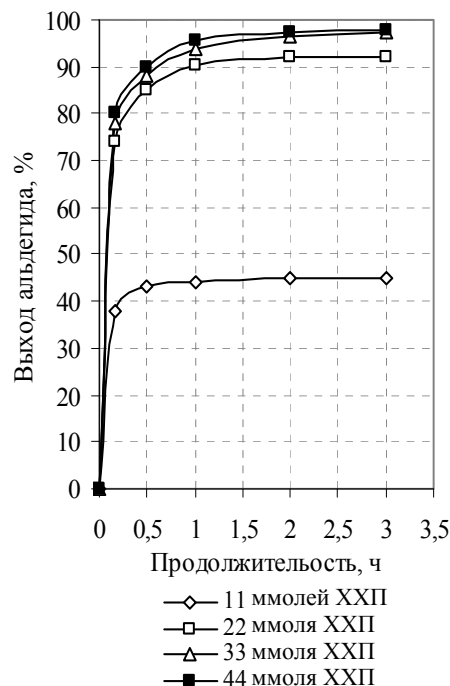


Рисунок. Окисление 22 ммоль бакданола различным количеством ХХП в 60 мл хлористого метилена

При данном соотношении спирта и ХХП были получены альдегиды других ненасыщенных спиртов разной структуры и природы. Экспериментальные данные окисления приведены в таблице.

Как было отмечено ранее, ХХП имеет слабокислую среду, поэтому в случае использования его для окисления нопола, имеющего пинановую структуру, наряду с нопилальдегидом образуется ряд соединений. Предположительно, это может быть вызвано скелетной перегруппировкой, аналогично той, которую претерпевает α -пинен в кислой среде. При окислении других спиртов ХХП появления побочных продуктов не наблюдалось.

Сравнивая результаты окисления использованных в работе спиртов, можно предположить, что на выход альдегидов влияет только природа спирта, а именно возможность изомеризационных перегруппировок в слабокислой среде, которой обладает ХХП. В других случаях выход альдегидов может приближаться к количественному.

Результаты окисления ненасыщенных спиртов XXII

Исходный спирт	Продукт окисления	Выход, %	Селективность окисления, %	Характеристика запаха
		95,6	100	Мощный, проникающий, дынный
		97,5	100	Альдегидный, с нотами свежести, фруктов, розы
		65,5	44	Сильный, свежий, цветочный с древесной нотой
		96,4	97	Сильный, свежий, зеленый, ноты сандала

Заключение. Таким образом, рассмотрена возможность использования XXII для окисления первичных ненасыщенных спиртов до альдегидов с высокой селективностью. Из полученных альдегидов наиболее перспективным для использования в парфюмерно-косметической промышленности интерес представляет использование 2-камфоленилиденбутаналь. По сравнению с известными другими веществами, имеющими зеленый тип запаха, данный альдегид обладает более натуральным, благородным зеленым ароматом, который со временем постепенно переходит в сандаловый, что объясняется наличием в нем незначительного количества исходного спирта.

Литература

- Collins, J. C. Dipyrindine-chromium (VI) oxide oxidation of alcohols in dichloromethane / J. C. Collins // *Tetrahedron Letters*. – 1968. – № 30. – P. 3363–3366.
- Corey, E. J. Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds / E. J. Corey, J. W. Suggs // *Tetrahedron Letters*. – 1975. – № 31. – P. 2647–2650.
- Corey, E. J. Useful procedures for the oxidation of alcohols involving pyridinium dichromate in aprotic media / E. J. Corey, G. Schmidt // *Tetrahedron Letters*. – 1979. – № 5. – P. 399–402.
- Piancatelli, G. Pyridinium chlorochromate: A versatile oxidant in organic synthesis / G. Piancatelli, F. Scettri // *Synthesis*. – 1982. – P. 245–258.
- Brown, H. C. Stoichiometry of the oxidation of primary alcohols with pyridinium chlorochromate. Evidence for a two-electron change / H. C. Brown, C. G. Rao, S. U. Kulkarni // *J. Org. Chem.* – Vol. 44, № 15. – 1979. – P. 2809–2810.
- Banerji, K. K. Kinetics and Mechanism of the oxidation of alcohols by pyridinium chlorochromate / K. K. Banerji // *Bull. Chem. Soc. of Japan*. – Vol. 51, № 9. – 1978. – P. 2732–2734.
- Banerji, K. K. Kinetics and Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by pyridinium chlorochromate / K. K. Banerji // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1978. – P. 639–641.
- Cheng, Y-S. Pyridinium chlorochromate absorbed on alumina as a selective oxidant for primary and secondary alcohols / Y-S. Cheng // *Synthesis*. – 1980. – P. 223–224.
- Zhao, M. A novel chromium trioxide catalyzed oxidation of primary alcohols to the carboxylic acids / M. Zhao // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – № 39. – P. 5323–5326.
- Hansen, M. Pyridinium chlorochromate catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones with periodic acid / M. Hansen // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – № 46. – P. 1651–1653.
- Frechet, M. J. Polymeric Reagents. Poly[vinyl(pyridinium chlorochromate)]: A new recyclable oxidizing agent / M. J. Frechet // *J. Org. Chem.* – Vol. 43, № 13. – 1978. – P. 2618–2621.
- Lou, J-D. Shaken not stirred; oxidation of alcohols with sodium dichromate / J-D. Lou // *Tetrahedron Letters*. – 2006. – № 47. – P. 311–313.
- Yadav, J. S. 2-Iodoxybenzoic acid mediated facile conversion of 1,3-diols to 1,2-diketones by oxidative cleavage of C–C bond / J. S. Yadav, S. K. Biswar // *Synthesis*. – 2006. – P. 4237–4241.
- Schulze, A. Oxidation of alcohols with catalytic amount of IBX / A. Schulze, A. Giannis // *Synthesis*. – 2006. – P. 257–260.

О. А. Гайдукевич, мл. науч. сотрудник;
Е. Д. Скаковский, доцент Института физико-органической химии НАН Беларуси;
Л. Ю. Тычинская, вед. науч. сотрудник; С. А. Ламоткин, доцент

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА

As the result of study of the termolysis and photolysis of methanol solutions of the benzoyl peroxide was established that the decomposition flows both monomolecularly and with the noticeable contribution of induced decomposition including solvent radicals. The contribution of induced decomposition depends on concentrations of both peroxide and dissolved oxygen and also on the wavelength of exciting light.

Введение. Пероксиды играют важную роль во многих природных процессах и широко применяются в лабораторной и промышленной практике. Разнообразное строение и высокая реакционная способность позволяют использовать их в качестве моделей и объектов при исследовании многих фундаментальных проблем химии.

Термическое и фотохимическое разложение пероксидов достаточно подробно изложено в [1], причем преимущественно использовались растворители, играющие второстепенную роль в протекающих химических реакциях. Это делалось с целью определения деталей механизмов разложения самих пероксидов. Однако в ряде случаев растворитель активно вмешивается в первичные процессы разложения, что относится, например, к спиртам. Несмотря на доступность и широкое применение, разложение пероксидов в спиртах изучено недостаточно полно. Кроме того, существует очень мало работ, где анализировалась бы роль растворенного кислорода.

В работе [2] исследовалось термическое разложение пероксида бензоила (ПБ) в метиловом, этиловом, изопропиловом, трет-бутиловом и бутиловом спиртах, а также влияние растворенного кислорода на его термоллиз в этаноле. Было установлено, что кроме мономолекулярного гомолиза ПБ, наблюдается индуцированное разложение пероксида, заметно ускоряющее скорость разложения, а кислород ингибирует этот процесс в этаноле. Однако не исследовались ни продукты разложения, ни его детали.

Изучались также прямой фотолиз ПБ в метаноле и изопропанолем светом различных длин волн [3] и влияние на него растворенного кислорода. Так же как и в [2], анализировалось только содержание ПБ, а по разности поглощения в УФ-спектре оценивалось содержание бензойной кислоты (БК), хотя образуются в больших количествах и другие продукты разложения, которые поглощают в этой же области.

Ранее мы показали, что растворенный кислород меняет соотношение «клеточных» и «внеклеточных» продуктов при термоллизе ПБ

в четыреххлористом углероде, что можно объяснить «спиновым» катализом [4].

Цель настоящей работы – анализ влияния растворенного кислорода на механизмы фотолиза и термоллиза пероксида бензоила в метаноле- d_4 и анализ возможности проявления триплетной молекулы O_2 в качестве «спинового» катализатора.

Основная часть. В качестве объекта исследования был выбран ПБ, поскольку он доступен, широко используется как инициатор реакций полимеризации виниловых мономеров и в процессе гомолиза дает фенильные радикалы, обладающие повышенной устойчивостью к кислороду по сравнению с алкильными радикалами [5]. Метанол – простейший спирт, дающий наименьшее количество продуктов реакции и тем самым облегчающий анализ.

Для анализа механизма радикальных реакций был использован метод ^1H ЯМР. Исследовались 0,01 М растворы ПБ в метаноле- d_4 , которые запаивались в кварцевые ампулы «вкладыши» (трубки с внешним диаметром 4 мм). Эти вкладыши через определенные промежутки времени проведения реакции помещались в стандартные 5 мм ампулы ЯМР для записи спектров. Часть образцов деаэрировали путем неоднократного замораживания жидким азотом и размораживания при пониженном давлении, а часть насыщали кислородом, замораживали и запаивали. Для каждого из опытов использовали по три вкладыша, а полученные результаты обрабатывали по методу наименьших квадратов. Средняя ошибка измерения составила 8%. Термоллиз проводили в масляном термостате при 343 К. Фотолиз осуществляли на воздухе при 290 К светом ртутной лампы ДРШ-500, прошедшим тепловой светофильтр. Дополнительно в опытах использовали светофильтр БС-4, пропускающий свет с длиной волны больше 300 нм.

Спектры записывали в «количественном» режиме на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц. Для идентификации продуктов реакций были записаны 0,01 М растворы следующих соединений: БК, метилбензоат (МБ), бензол (Б), бензол- D (Б- D), фенилбензоат (ФБ) и фенол (Ф) в метаноле- d_4 .

Результаты записи спектров показали, что эти соединения имеют следующие химические сдвиги протонов (δ_{CHD_2} метанола- d_4 = 3,30 м. д.), δ ПБ (о – 8,07; м – 7,58; п – 7,73), БК (о – 8,01; м – 7,46; п – 7,58), МБ (о – 8,01; м – 7,46; п – 7,58; Ме – 3,88), Б (7,32), Б-D (7,32), ФБ (о – 8,17; м – 7,55; п – 7,69; о' – 7,21; м' – 7,44; п' – 7,29) и Ф (о – 6,75; м – 7,14; п – 6,58).

Из анализа спектров видно, что БК и МБ имеют одинаковые химические сдвиги ароматических протонов, а метильная группа МБ, если он образуется в процессе разложения, полностью дейтерирована. Поэтому для идентификации продуктов разложения мы полностью испарили растворитель и записали ИК-спектр реакционной смеси, который показал присутствие БК. Таким образом, МБ, если и образуется при разложении ПБ, то в незначительных количествах, и мы при проведении анализа относили соответствующие сигналы только БК, которая, очевидно, дейтерирована по гидроксилу (БК-D). Химические сдвиги Б и Б-D отличались на 0,003 м. д., а соответствующий сигнал в реакционной смеси совпадал с сигналом Б-D, который в этом случае преимущественно образуется. Сигналы ФБ и Ф также были обнаружены в реакционной смеси. Очевидно, что Ф также дейтерирован по гидроксилу (Ф-D). Других продуктов реакции в заметных количествах мы не обнаружили.

Результаты кинетических исследований деаэрированных растворов ПБ представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что содержание ПБ уменьшается, а остальных продуктов возрастает. Причем разложение нельзя описать одной экспонентой. Если эффективная кон-

станта разложения, измеренная после 1 ч разложения, составляет $k_{\text{эф}} = 8,81 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, то после 17 ч ее значение $k_{\text{эф}} = 4,67 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Кроме того, она заметно больше $k_{\text{эф}}$ при термоллизе ПБ в четыреххлористом углероде, где разложение идет экспоненциально [2]. Таким образом, термоллиз ПБ в метаноле- d_4 протекает по цепному механизму с участием растворителя, причем вклад индуцированного разложения уменьшается по мере разложения ПБ.

Малое количество ФБ свидетельствует о медленном декарбоксилировании бензоилокисильного радикала и, соответственно, малой вероятности встречи фенильного и бензоилокисильного радикалов.

Больше информации можно получить, если проанализировать содержание продуктов, пересчитанное на полное разложение ПБ. На рис. 1 представлены эти зависимости, демонстрирующие, что содержание БК-D уменьшается, а Б-D возрастает по мере разложения.

Наблюдающиеся зависимости логично объяснить тем, что в результате уменьшения вклада индуцированного разложения требуется больше энергии для гомолиза пероксида и, следовательно, образующиеся бензоилокисильные радикалы имеют больше энергии на колебательных степенях свободы и, соответственно, быстрее декарбоксилируют. В пределах экспериментальной ошибки нам не удалось обнаружить изменений в выходе ФБ.

Динамику изменения содержания продуктов термоллиза растворов ПБ, насыщенных O_2 , можно проследить по данным табл. 2. В этом случае скорость разложения значительно ниже и носит более сложную зависимость.

Таблица 1

Содержание продуктов термоллиза деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в CD_3OD при 343 К в зависимости от времени разложения (моль/моль ПБ, %)

Продукты	Время термоллиза, ч						
	1	2	3	5	8	12	17
ПБ	72,8	56,4	45,6	28,3	16,9	9,9	5,7
БК	43,8	69,0	85,1	110,0	125,7	135,5	141,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$	10,2	16,9	21,8	30,5	37,6	42,2	45,5
ФБ	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2

Таблица 2

Содержание продуктов термоллиза насыщенных O_2 0,01 М растворов ПБ в CD_3OD при 343 К в зависимости от времени разложения (моль/моль ПБ, %)

Продукты	Время термоллиза, ч									
	1	2	3	5	8	12	17	25	35	50
ПБ	96,4	93,5	91,2	86,5	81,0	74,2	66,4	55,5	43,3	28,3
БК	4,2	6,8	8,6	12,8	18,0	24,5	32,6	45,1	60,6	82,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$	0,3	0,5	0,6	0,9	1,4	2,2	3,5	5,7	9,0	14,6
ФБ	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$	2,5	5,3	8,0	12,8	17,8	23,6	29,3	36,0	41,1	43,7

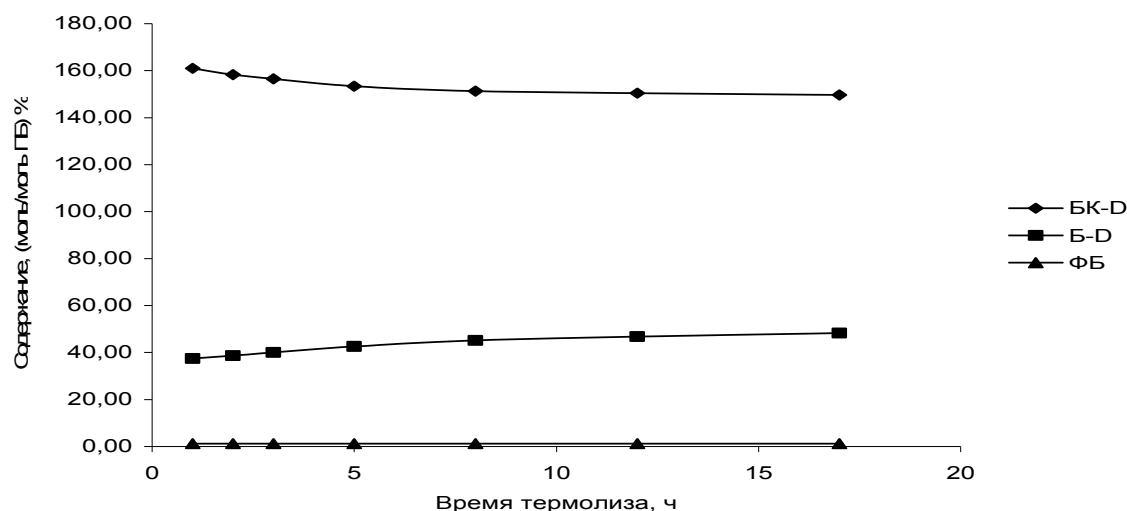
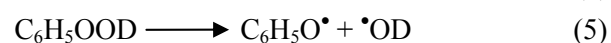
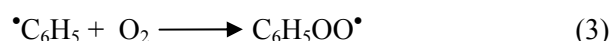
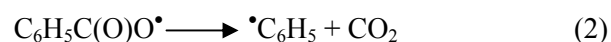
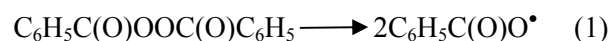


Рис. 1. Зависимость выводов продуктов термолитиза деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в CD₃OD при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Так, эффективная константа разложения, измеренная после 1 ч разложения, составляет $k_{эф} = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Она уменьшается в течение 25 ч ($k_{эф} = 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$), а затем растет и достигает $0,71 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 50 ч термолитиза. При этом ПБ разложился на ~70%. Такая зависимость говорит о том, что кислород ингибирует процесс термолитиза, но того количества O₂, которое удалось растворить в данных условиях, не хватает для эффективной реализации процесса ингибирования.

Необходимо отметить, что присутствие кислорода в растворе приводит к появлению нового продукта – Ф-D. Хотя фенильный радикал менее активен по отношению к кислороду, чем алкильные радикалы [5], в данном случае образуется большое количество Ф-D по сравнению с термолитизом ПБ в четыреххлористом углеводе

[2]. По-видимому, в метаноле-d₄ эффективно протекают следующие реакции:



Образующийся при разложении ПБ фенильный радикал (1)–(2), взаимодействуя с кислородом (3), дает фенилпероксильный радикал, который, отрывая от растворителя дейтерий, образует неустойчивый фенилгидропероксид (4), превращающийся в Ф-D (5)–(6).

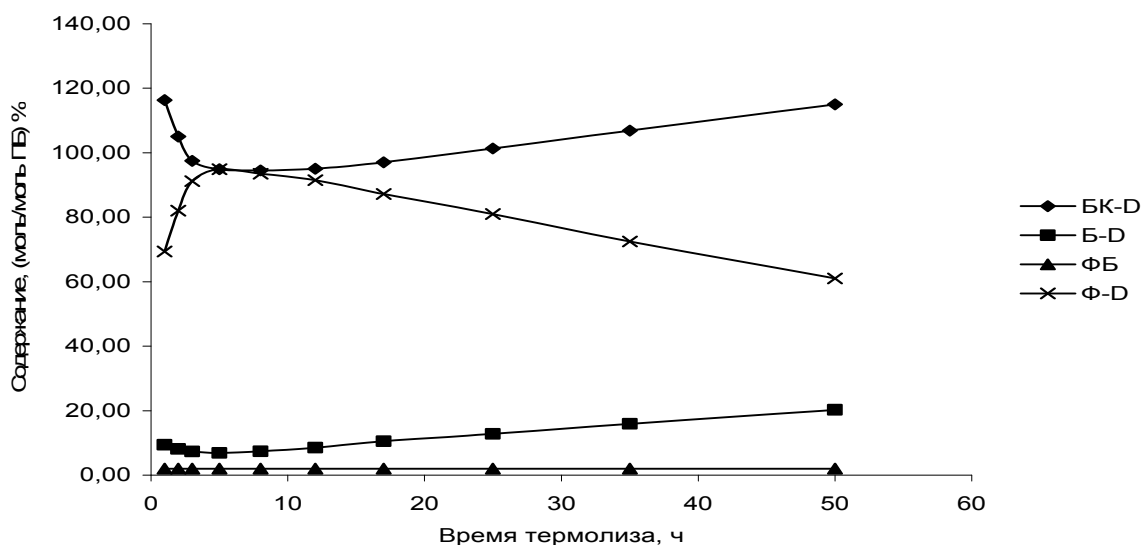


Рис. 2. Зависимость выводов продуктов термолитиза насыщенных O₂ 0,01 М растворов ПБ в CD₃OD при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Из-за большого количества Ф-D образуется соответственно меньше БК-D и Б-D и сравнимое количество ФБ.

Более сложную динамику демонстрирует рис. 2, на котором показано содержание продуктов термоллиза растворов ПБ, насыщенных кислородом, пересчитанное на полное разложение пероксида. Эта сложная динамика также связана с тем, что по мере расходования пероксида уменьшается и количество кислорода, соответственно увеличивается вклад гомолиза.

Интересный случай представляет фотолиз ПБ. Известно, что ПБ имеет три полосы поглощения в УФ-свете: 232 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 30\,000$ моль⁻¹·л·см⁻¹), 275 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 2200$ моль⁻¹·л·см⁻¹) и 300 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 12$ моль⁻¹·л·см⁻¹), которые представляют соответственно переходы в третье, второе и первое возбужденные синглетные электронные состояния [3]. Поэтому при возбуждении полным светом пероксид переходит в три возбужденных синглетных электронных состояния одновременно, а при облучении светом, прошедшим светофильтр БС-4 – только в первое.

На рис. 3 показаны спектры ¹H ЯМР деаэрированных и насыщенных O₂ растворов ПБ, облученных в течение 3 мин, полным светом. Отнесение линий дано на спектре. Спектры практически одинаковы, за исключением того, что в присутствии O₂ появляются линии Ф-D. В отличие от термоллиза образуется уже заметное количество ФБ, что связано с уменьшением среднего времени жизни бензоилокисильных радикалов. Соотношение интенсивностей линий основных продуктов для обоих образцов одинаково, что свидетельствует об их одинаковом выходе и отсутствии заметного влияния растворенного кислорода на механизм фотолиза. Таким образом, возбуждение ПБ полным светом приводит к появлению «горячих» молекул пероксида и, соответственно, радикалов из него. В этом случае идет гомолиз без заметного влияния молекул кислорода.

Другая ситуация реализуется при фотолизе «мягким» УФ-светом (рис. 4) (10 мин фотолиза). В данном случае растворенный кислород ингибирует фотолиз, как и при термоллизе.

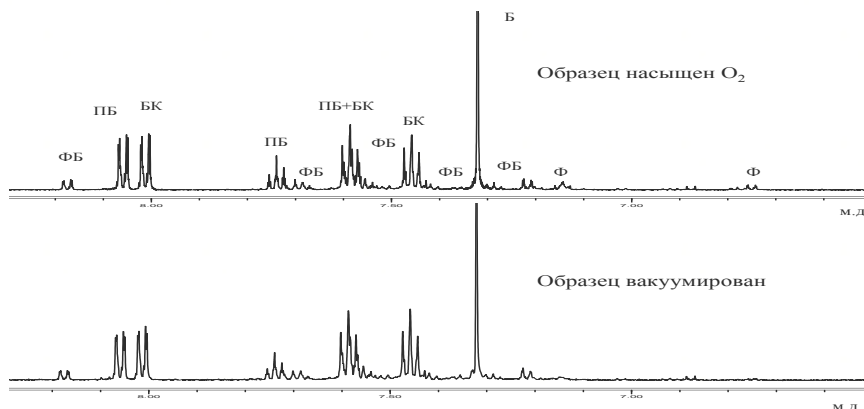


Рис. 3 Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза ПБ в CD₃OD полным светом лампы (3 мин)

Рис. 3. Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза
полным светом 0,01 М растворов ПБ в CD₃OD

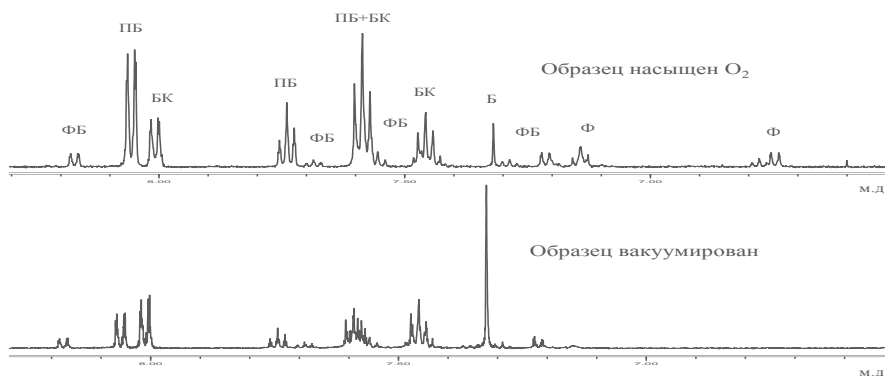


Рис. 4 Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза ПБ в CD₃OD светом лампы, прошедшим светофильтр БС – 4 (10 мин)

Рис. 4. Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза 0,01 М
растворов ПБ в CD₃OD светом, прошедшим светофильтр БС-4

Заключение. В результате проведенных исследований было показано, что фото- и терморазложение ПБ в метаноле- d_4 протекает по цепному механизму, а химически активный кислород ингибирует процесс разложения. Влияние кислорода как «спинового» катализатора нивелируется более энергоемкими процессами.

Литература

1. Антоновский, В. Л. Физическая химия органических пероксидов / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.
2. Bartlett, P. D. The decomposition of benzoyl peroxide in solvents. II. Ethers, alcohols, phenols and amines / P. D. Bartlett, K. Nozaki //

J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69, № 10. – P. 2299–2306.

3. Lebourgeois, P. Photolyse directe du peroxide de benzoyle en solution / P. Lebourgeois, R. Adnaud, J. Lemaire // J. Chim. phys. et phys. – chim. biol. – 1972. – V. 69, № 11 – 12. – P. 1633–1642.

4. Проявление «спинового» катализа при термоллизе растворов диацильных пероксидов в присутствии кислорода / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 22–26.

5. Russel, G. A. The reactivity of phenyl radicals toward molecular oxygen / G. A. Russel, R. F. Bridger // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – V. 85, № 23. – P. 37765–37766.

С. А. Ламоткин, канд. хим. наук; А. И. Ламоткин, доцент;
К. П. Колногоров, магистрант; Т. В. Чернышева, науч. сотрудник;
Е. Д. Скаковский, доцент Института физико-органической химии НАН Беларуси

КОНТРОЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ АМИДОСОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

A new polyfunctional modifying agents, salts of amides maleopimaric acid, was synthesized. The physicochemical parameters of received compounds and intermediate synthesis products were determined. Structure of received compounds was proved by means chromatographic and spectral analysis methods.

Введение. Успешное развитие производства по получению полимерных композиционных материалов непрерывно связано с разработкой новых высокоэффективных добавок полифункционального действия, используемых в их композициях [1].

Крупными потребителями модифицирующих добавок в Республике Беларусь являются шинная и резинотехническая отрасли промышленности, которые до сих пор их значительное количество закупают за рубежом [2].

В связи со стабилизацией ассортимента каучуков и основных ингредиентов резиновых смесей для создания резин с новыми свойствами весьма перспективным является использование в резиновых смесях новых химических добавок полифункционального действия.

Целью данной работы являлся поэтапный контроль получения амидосолей металлов на основе малеинизированной канифоли физико-химическими методами.

Экспериментальная часть. ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре «Nexus» в таблетках KBr.

Элементный состав полученных соединений определяли классическим методом сжигания в токе кислорода [3].

Прохождение и окончание синтеза амида малеопимаровой кислоты (МПК) контролировали с помощью тонкослойной хроматографии, которая обычно используется для определения числа компонентов в смеси и их идентификации [4].

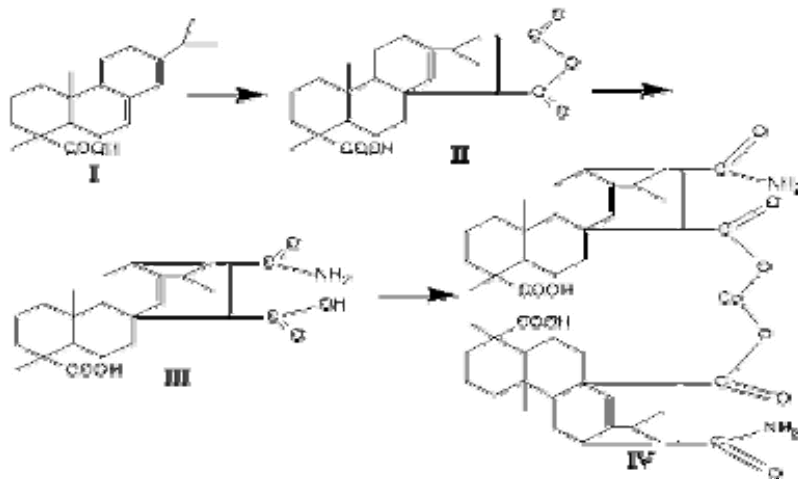
Масс-спектральный анализ проводили на жидкостном хроматографе «Waters» на колонке «BOS HYPERSIL» C18 250×4,6 мм, оснащенном масс-детектором «Micromass ZQ 2000».

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H 80, 100 и 500 МГц соответственно и для ядер ^{13}C 20, 25 и 125 МГц соответственно. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.).

Схема получения амидосолей металлов переменной валентности МПК включает три стадии (на примере представлен синтез кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты): МПК получали по известной реакции Дильса – Альдера взаимодействием канифоли **I** с малеиновым ангидридом.

Чистую малеопимаровую кислоту **II** выделяли из малеинизированной канифоли методом перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты. После трехкратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получили чистый реактивный препарат с температурой плавления 210–212°C и кислотным числом 420 мг КОН/г, что и соответствует теоретически рассчитанному.



Чистая МПК представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое во многих органических растворителях: спирте, ацетоне, толуоле, бензоле и др.

В ИК-спектре полученного соединения наблюдались сигналы валентных и деформационных колебаний как фрагмента смоляной кислоты, так и связанного малеинового ангидрида. Наиболее интересно отметить расщепление сигнала в области 1780 см^{-1} на три отдельных сигнала, что соответствует колебаниям трех карбонильных групп МПК.

В спектре ЯМР ^{13}C полученной МПК (рис. 1) следует выделить наблюдающиеся сигналы атомов C_1 , C_2 , C_5 , C_6 со следующими химическими сдвигами (δ , м. д.): 125,8; 148,8; 171,6 и 173,4 соответственно, что указывает на образование одной двойной связи за счет раскрытия двух двойных связей у левопимаровой кислоты при образовании МПК. Для получения моноамида МПК был проведен аммонолиз МПК по классической схеме, учитывающей разную активность трех карбоксильных групп МПК [5].

Данные тонкослойной хроматографии показали, что в конечном продукте присутствует в незначительном количестве побочный продукт и основной компонент – моноамид МПК.

В ИК-спектре синтезированного моноамида МПК III остается неизменным сигнал, соответствующий колебаниям карбонильной группы смоляной кислоты (1780 см^{-1}), при этом наблюдается сигнал в области 1640 см^{-1} , который, на наш взгляд, отвечает за валентные колебания карбо-

нильной группы, связанной с амидной группой, а также в этом сигнале маскируется сигнал валентных колебаний оставшейся карбонильной группы ангидрида. Сигнал в области 3196 см^{-1} соответствует колебаниям амидной группы, что также подтверждает образование амида (рис. 2).

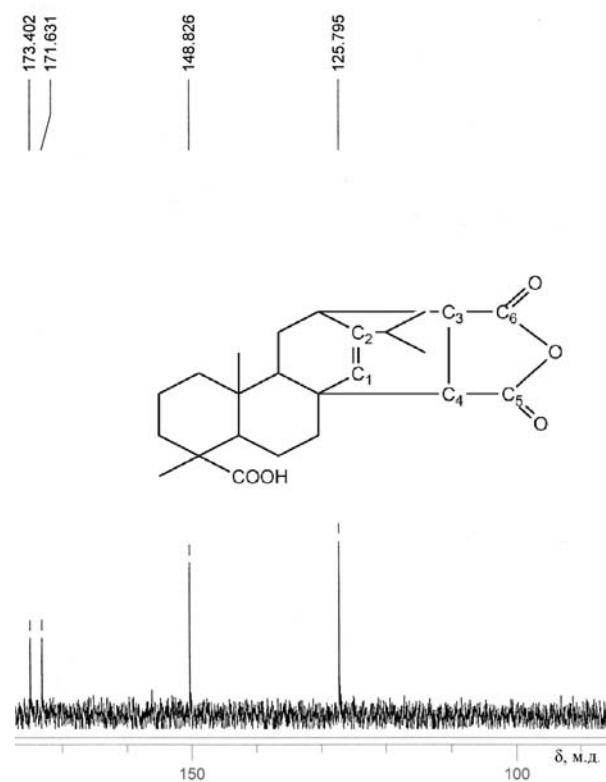


Рис. 1. ЯМР-спектр малеопимаровой кислоты

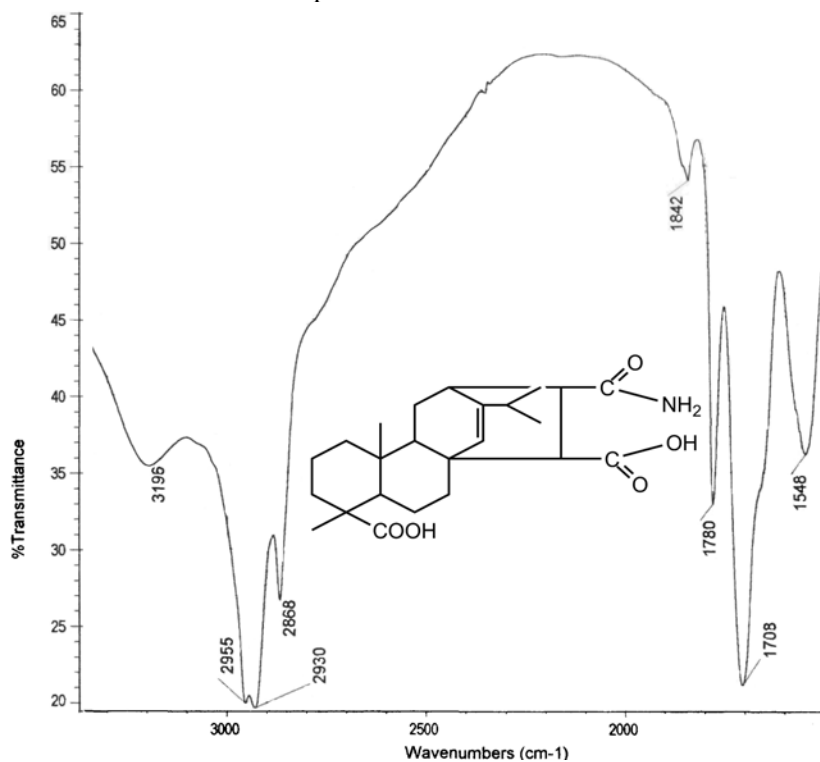


Рис. 2. ИК-спектр моноамида МПК

Как видно из рис. 3, в спектре ЯМР ^{13}C в области 175–185 м. д. наблюдаются три сигнала, что соответствует трем различным карбоксильным группам моноамида МПК.

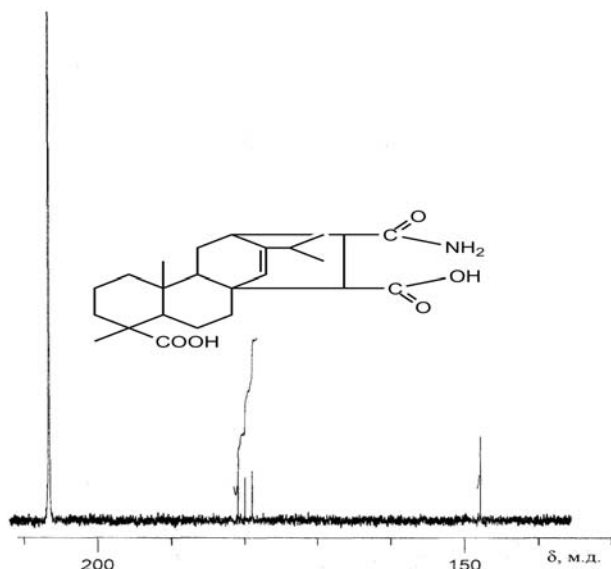


Рис. 3. ЯМР-спектр моноамида МПК

Сравнение расчетных и экспериментально полученного спектров ЯМР позволило утверждать, что наблюдаемые сигналы соответствуют расположению кислотных и амидогрупп анало-

гично приведенным на схеме и полностью подтверждают структуру амида МПК.

Амидосоли металлов переменной валентности получали реакцией обмена амидоаммонийной соли МПК и спиртовых растворов солей летучей кислоты (ацетаты, формиаты) соответствующих металлов (кобальта, никеля, марганца, хрома).

Конечный продукт – кобальтовую соль амида МПК **IV** получали реакцией обмена моноамида МПК и спиртового раствора соли ацетата кобальта [6].

По данным элементного анализа для синтезированного соединения – кобальтовой соли МПК найдено, %: С – 63,85; Н – 7,04; N – 2,88; Со – 7,29, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанными значениями.

Молекулярная масса по данным масс-спектрального анализа составляет 890, что тоже соответствует теоретическому значению.

В ИК-спектре кобальтовой соли амида МПК (рис. 4) присутствуют две широкие полосы поглощения в области 1590 и 1400 cm^{-1} , соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связи в карбоксилат-ионе $[\text{COO}]$, что свидетельствует об образовании соли.

Полосы поглощения в области 1708 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связи, и полоса поглощения при 3220 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ -связи, подтверждают присутствие амидной группы [7].

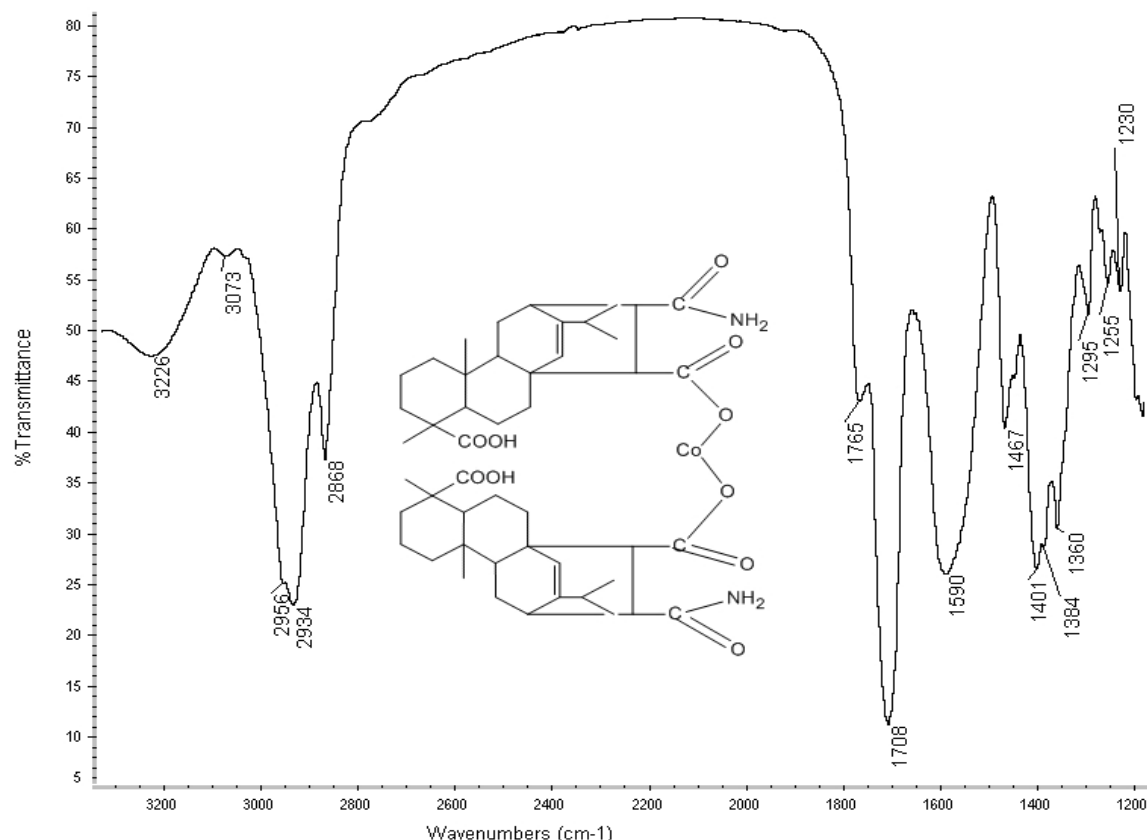


Рис. 4. ИК-спектр кобальтовой соли амида МПК

Заключение. Таким образом, с использованием физико-химических методов, нами были подтверждены и доказаны образовавшиеся промежуточные и конечные соединения (кобальтовая соль амида МПК, соответствует формуле **IV**).

Кроме того, нами были получены марганцевая, никелевая, хромовая соли амида малеопимаровой кислоты, а также аналогичным образом, как и для кобальтовой соли амида МПК, было установлено строение этих соединений.

Литература

1. Донцов, А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А. А. Донцов, Т. В. Литвинова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
2. Влияние состава модифицирующей группы на свойства резиновых смесей и резин /

Ц. Б. Портной [и др.] // Каучук и резина. – 2004. – № 2. – С. 22–25.

3. Климова, В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М.: Химия, 1967. – 208 с.

4. Кирхнер, Ю. Тонкослойная хроматография: в 2 т. / Ю. Кирхнер – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 64–195.

5. Морисон, Р. Органическая химия / Р. Морисон, Р. Бойд: пер. с англ., под ред. И. К. Коробициной. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.

6. Журавлев, П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки / П. И. Журавлев. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – С. 35–37.

7. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – С. 23–26, 53, 54.

Н. А. Коваленко, доцент; Г. Н. Супиченко, ассистент;
В. Н. Леонтьев, доцент; А. Г. Шутова, мл. науч. сотрудник ЦБС НАН Беларуси

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *AGASTACHE RUGOSA L.*

The accumulation dynamics of *Agastache rugosa L.* essential oils in different parts (leaves and flowers) has been investigated. The chemical components and their contents of *Agastache rugosa L.* essential oils have been analysed by GC-technique, and 29 kinds of chemical structures have been identified. The principal components were methylchavicol (15–34%), limonene (13–20%), menthone + isomenthone (25–37%), pulegone (19–32%). Results undicated a wide range in the relative concentrations of principal components and essential oil content during vegetation period of *Agastache rugosa L.* and prolonged storage of essential oil.

Введение. В настоящее время имеется большое количество высокоэффективных синтетических лекарственных препаратов, однако лекарственные растения по-прежнему продолжают занимать одно из первых мест в арсенале лечебных средств. Перспективным лекарственным сырьем в почвенно-климатических условиях Республики Беларусь является многоколосник морщинистый (*Agastache rugosa L.*), эфирное масло которого обладает бактерицидными, иммуномоделирующими, гепатопротекторными и антиоксидантными свойствами [1, 2]. Многоколосник морщинистый не является фармакопейным растением, поэтому компонентный состав его эфирного масла изучен недостаточно. По литературным данным [3–5] главным компонентом масла *Agastache rugosa L.* является метилхавикол, содержание которого колеблется от 45 до 95 мас. %. Концентрация других компонентов зависит от почвенно-климатических условий произрастания, хемотипа, фазы онтогенеза и других факторов.

Цель настоящей работы – изучение динамики накопления и компонентного состава эфирного масла многоколосника морщинистого, произрастающего в Республике Беларусь.

Методика эксперимента. Растения *Agastache rugosa L.* были выращены на интродукционном участке Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Образцы надземной части в различных фазах онтогенеза были собраны в 2003–2007 гг. Эфирные масла получали методом перегонки с водяным паром. ГЖХ-анализ образцов эфирных масел выполнен на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянной капиллярной

колонки длиной 30 м (НР-5) при линейном градиенте температуры от 50 до 220°C со скоростью 3°C/мин в токе газа-носителя азота. Временем удерживания несорбирующегося газа считали время выхода пика метана. В качестве реперных компонентов для расчета обобщенных индексов удерживания (GI) использовали *n*-алканы C₇–C₁₆. Идентификацию основных компонентов эфирного масла проводили сравнением рассчитанных значений GI с литературными данными [6] и значениями GI стандартных образцов. Количественные определения осуществляли методом внутренней нормализации без использования корректирующих коэффициентов.

Результаты и их обсуждение. С целью обеспечения экономической эффективности использования многоколосника морщинистого как источника получения эфирного масла в условиях Беларуси проведено изучение накопления эфирного масла в растениях *Agastache rugosa L.* в период с 2003 по 2007 г. Анализ данных табл. 1 показывает некоторые различия количественных показателей накопления эфирного масла по годам. На наш взгляд, наблюдаемые различия связаны с влиянием погодных условий, в первую очередь суммой температур в период роста листа и максимальной дневной температурой. Так, повышенная средняя температура летом 2007 г. оказала заметное стимулирующее влияние на биосинтез эфирного масла в многоколоснике.

Важным фактором, оказывающим влияние на количественные характеристики накопления эфирного масла, является выбор органов растений. Из данных табл. 1 видно, что процесс накопления эфирного масла в соцветиях идет интенсивнее, чем в листьях.

Таблица 1

Выход эфирного масла *Agastache rugosa L.*

Часть растения	Выход эфирного масла из высушенного сырья, мл/100 г				
	2003	2004	2005	2006	2007
Надземная масса	0,72 ± 0,05	0,81 ± 0,02	0,94 ± 0,11	0,81 ± 0,01	1,14 ± 0,01
Листья	–	–	–	–	0,71 ± 0,01
Соцветия	–	–	–	–	1,23 ± 0,01

По литературным данным [7] накопление эфирных масел в растениях значительно изменяется в течение вегетации растения, причем для различных растений динамика накопления эфирного масла неодинакова. Для исследуемого образца зависимость выхода эфирного масла от фазы онтогенеза имеет вид двухвершинных кривых (рис. 1). Первый максимум наблюдается в фазе бутонизации, а второй – в фазе цветения.

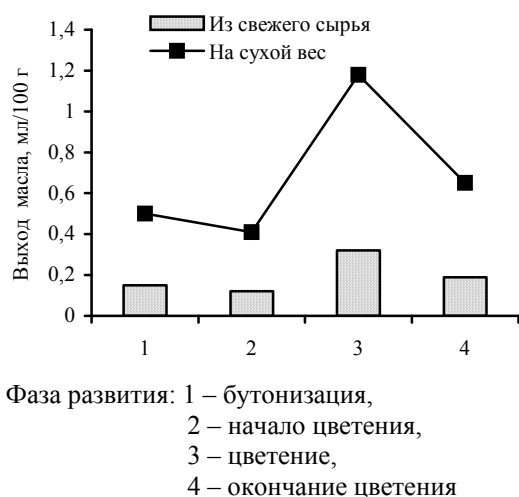


Рис. 1. Выход эфирного масла из надземной массы многоколосника морщинистого

Типичная хроматограмма эфирного масла *Agastache rugosa* L. из коллекции пряно-ароматических и лекарственных растений ЦБС НАН Беларуси представлена рис. 2. В эфирном масле многоколосника морщинистого идентифицировано 29 компонентов. Результаты хроматографической идентификации основных компонентов приведены в табл. 2.

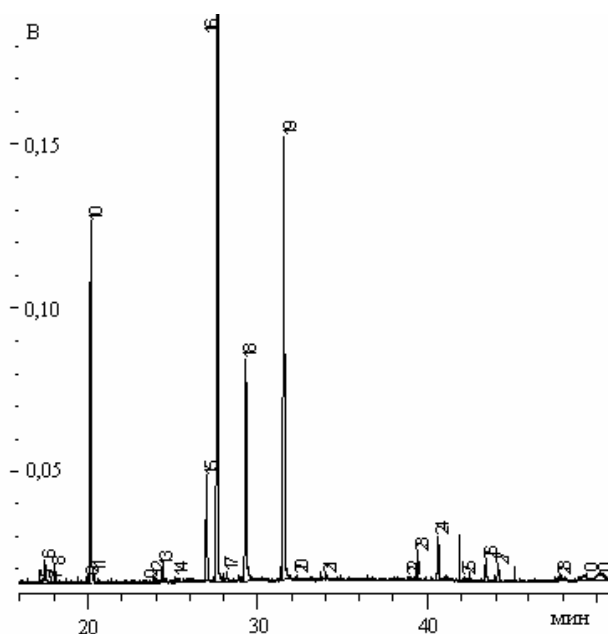


Рис. 2. Типичная хроматограмма многоколосника морщинистого

Таблица 2
Компонентный состав эфирного масла
Agastache rugosa L.

Соединение	Значение GI	
	экспериментальное	литературное
α -Туйен	934,7	935
α -Пинен	947,4	941
Камфен	968,1	962
Сабинен	974,8	969 $\pm$ 4
β -Пинен	982,1	980
Мирцен	986,4	983 $\pm$ 3
1,8-Цинеол	1019,3	1025
Лимонен	1027,8	1030
транс-Оцимен	1038,9	1038, 1042
γ -Терпинен	1056,1	1057
γ -Терпинолен	1078,2	1080
транс-Линалоолоксид	1082,4	1082
Линалоол	1096,9	1097
α -Терпинен	1102,6	1107
Ментон	1146,0	1154 $\pm$ 6
Изоментон	1153,8	1156
Терпинен-4-ол	1165,9	1168 $\pm$ 5
Метилхавикол	1181,3	1189
Пулегон	1226,0	1230
Изопулегилацетат	1252,9	1258
Терпинен-4-ил-ацетат	1280,9	1282
Изоментилацетат	1285,6	1283
Терпенилацетат	1345,8	1337
β -Бурбонен	1381,7	1385 $\pm$ 11
β -Элемен	1396,7	1394 $\pm$ 12
β -Кариофиллен	1430,6	1436
Гермакрен D	1490,8	1488
γ -Кадинен	1503,4	1510 $\pm$ 13
α -Кадинен	1521,5	1515 $\pm$ 5

Кислородсодержащие производные монотерпенов составляют в исследованном образце ~68–70 мас. %. На долю монотерпенов приходится около 20 мас. %, причем основной вклад в их содержание вносит лимонен (~17 мас. %). Среди монотерпеноидов в наибольшем количестве присутствуют метилхавикол, ментон, изоментон и пулегон. Высокое содержание последних трех компонентов, а также лимонена позволяет отнести исследуемый многоколосник к ментон-пулегоновому хемотипу [8]. Сесквитерпеновые соединения представлены β -бурбоненом, β -элеменом, β -кариофилленом, гермакреном D, δ -кадином. Их суммарная концентрация невелика и составляет ~3,5 мас. %, причем в наибольшем количестве в эфирном масле присутствует β -кариофиллен (~1,0 мас. %).

С целью установления зависимости компонентного состава эфирного масла от фазы развития растений образцы надземной части много-

колосника были собраны во время бутонизации, начала цветения, массового цветения и конца цветения. Данные по распределению основных компонентов эфирного масла по классам органических соединений приведены на рис. 3.

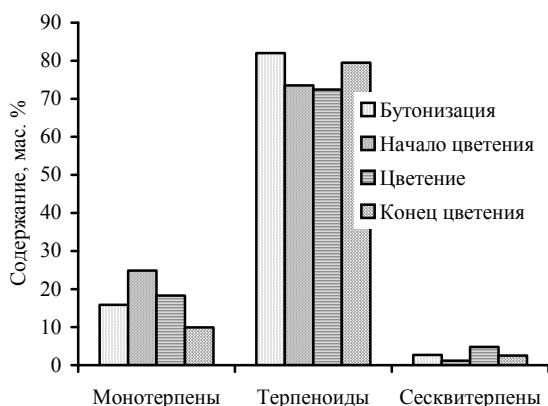


Рис. 3. Распределение основных компонентов эфирного масла от фазы онтогенеза *Agastache rugosa* L.

Из приведенных данных видно, что зависимость компонентного состава масла от фазы онтогенеза носит сложный характер. Доля монотерпенов увеличивается при переходе от фазы бутонизации к началу цветения. Сбор фитомассы в более поздние сроки сопровождается падением содержания монотерпенов. Среди монотерпенов в наибольшем количестве присутствует лимонен, концентрация которого максимальна при уборке растительного сырья в период массового цветения (рис. 4).

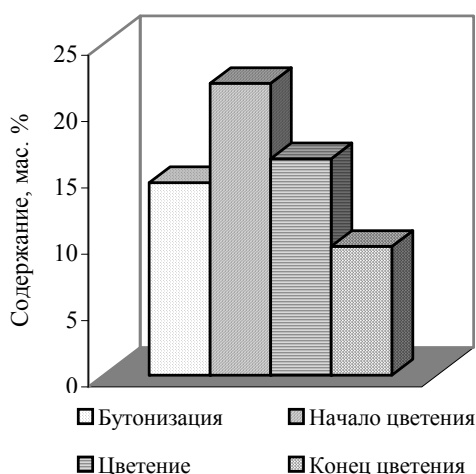


Рис. 4. Накопление лимонена в зависимости от фазы онтогенеза

Зависимость содержания терпеноидов от фазы онтогенеза носит обратный характер по сравнению с монотерпенами (рис. 3). Суммарное содержание кислородсодержащих соединений монотерпенов максимально в образцах,

собранных в конце цветения. Если растительное сырье заготовлено во время массового цветения, то концентрация терпеноидов в эфирном масле составляет 70–72 мас. %. При срезке наземной части многоколосника в более поздние сроки содержание терпеноидов в эфирном масле достигает 80–82 мас. %. Следует отметить уменьшение количества метилхавикол в эфирном масле растений, собранных в период начала и массового цветения (рис. 5). Однако при заготовке фитомассы в конце цветения содержание метилхавикол в масле существенно повышается. Обращает на себя внимание некоторое падение концентрации ментона и изоментона в период начала цветения по сравнению с фазой бутонизации.

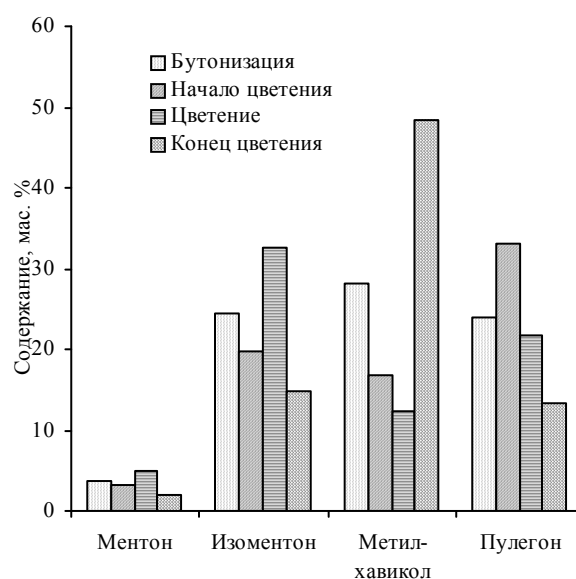


Рис. 5. Зависимость содержания терпеноидов в эфирном масле *Agastache rugosa* L. от фазы онтогенеза

В период массового цветения содержание этих соединений в эфирном масле максимально, однако к концу цветения их доля уменьшается практически вдвое (рис. 5).

Отличительной особенностью исследуемого эфирного масла является высокая концентрация пулегона. В зависимости от фазы онтогенеза многоколосника концентрация пулегона колеблется от 20 до 32 мас. %, достигая максимального значения в образцах, заготовленных в начале цветения (рис. 5). К концу цветения количество пулегона падает практически вдвое.

Известно [9], что качественный и количественный состав эфирных масел изменяется в процессе их хранения. Причиной этого является высокая реакционная способность терпенов и их производных. Эти вещества легко окисляются на воздухе, особенно при воздействии тепла и света. Являясь ненасыщенными соединениями с сопряженными двойными связями,

компоненты эфирных масел легко вступают в реакции изомеризации и полимеризации, а также в реакции автоокисления и присоединения.

Для выяснения изменений качественного и количественного состава эфирного масла *Agastache rugosa* L. в процессе хранения образец масла был выдержан при комнатной температуре в течение 6 мес. Полученные газохроматографические данные приведены в табл. 3. Видно, что длительное хранение при комнатной температуре приводит к резкому падению содержания монотерпеновых углеводородов. Так, количество 1,8-цинеола и лимонена после хранения уменьшилось практически вдвое. Кроме того, в образце после хранения резко упала концентрация α -пинена (приблизительно в 6 раз), а содержание ментона и изоментона увеличилось почти в 1,5 раза.

Таблица 3

**Влияние хранения
эфирного масла *Agastache rugosa* L.
на его компонентный состав**

Соединение	Содержание, мас. %	
	Свежий образец	Образец после хранения
α -Пинен	0,28	0,05
Сабинен	0,15	0,16
β -Пинен	0,24	0,22
1,8-Цинеол	0,26	0,13
Лимонен	15,60	8,91
Линалоол	0,61	0,93
Ментон	4,53	7,50
Изоментон	27,60	38,83
Метилхавикол	34,00	33,37
Пулегон	20,80	3,59
β -Бурбонен	1,30	3,53
β -Кариофиллен	1,65	0,84
Гермакрен D	0,60	0,02

В то же время количество метилхавикола в процессе хранения практически не изменилось. Следует особо отметить резкое падение концентрации пулегона (почти в 7 раз), содержание которого строго регламентировано из-за высокой токсичности этого соединения.

Заключение. Проведенные исследования позволили установить компонентный состав эфирного масла многоколосника морщинистого из коллекции Центрального ботанического сада

НАН Беларуси. Основными компонентами являются ментон, изоментон, метилхавикол, лимонен и пулегон. Показана зависимость накопления и компонентного состава эфирного масла *Agastache rugosa* L. от фазы онтогенеза. Проведенные исследования показали существенные изменения качественного и количественного составов эфирного масла многоколосника после длительного хранения.

Полученные данные могут быть использованы для стандартизации и контроля качества эфирных масел лекарственных растений, произрастающих в Республике Беларусь.

Литература

1. Особенности сезонного накопления органических кислот и терпеноидов в лекарственном сырье многоколосника морщинистого *Agastache rugosa* (Fisch. et Mey) в условиях Беларуси / Ж. А. Рупасова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. биол. наук. – 1998. – № 1. – С. 5–11.
2. Машанов, В. И. Пряно-ароматические растения / В. И. Машанов, А. А. Покровский. – М.: Агропромиздат, 1991. – 256 с.
3. Charles, D. J. Major essential oil constituents of *Agastache* Spp. / D. J. Charles, J. E. Simon, M. P. Widrechner // J. Agric. Food Chem. – 1991. – V. 39. – P. 1946–1949.
4. Dmidhaigi, R. Essential oil composition of *Agastache* / R. Dmidhaigi, F. Sefidkon // J. Ess. Oil Res. – 2003. – V. 15, № 1. – P. 52–53.
5. Composition of *Agastache rugosa* essential oils [Электронный ресурс]. – 2008 г. – Режим доступа: <http://www.nioch.ru>. – Дата доступа 20.02.2008.
6. Davies, N. W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases / N. W. Davies // J. Chromatography. – 1990. – V. 503. – P. 1–24.
7. Танасиенко, Ф. С. Эфирные масла: содержание и состав в растениях / Ф. С. Танасиенко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 264 с.
8. Chae, Y. A. Variability of the volatile composition of *Agastache rugosa* L. in South Korea / Y. A. Chae, O. Hyun-Choong, J.-S. Song // [Электронный ресурс]. – 2008 г. – Режим доступа: <http://www.actahort.org>. – Дата доступа 20.02.2008.
9. Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, анализ и применение / Л. К. Гуринович, Т. В. Пучкова. – М.: Школа Косметических Химиков, 2005. – 192 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННЫХ ФРАКЦИЙ ЛИГНАНА ДИГЛЮКОЗИДА СЕКОИЗОЛАРИЦИРЕЗИНОЛА

In this work the mode of isolation of antioxidant and phytoestrogen secoisolariciresinol diglucoside (SDG) from flaxseed was performed. The process of isolation of this biological active compound includes sequential steps of receiving of SDG-reached extract and the separation of this extract using preparative column chromatography. In this work received SDG-reached extract was separated by gel permeation chromatography using gel TOYOPEARL HW-40 F column with 50% aqua's propanol-2 as eluent and using gel Sephadex LH-20 column with water as eluent. As a result the using of the gel Sephadex LH-20 achieves the higher purity of SDG-reached fractions and gives the opportunity to avoid using unsafe solvents for health and handling.

Введение. Наиболее перспективным направлением получения биологически активных веществ является их выделение из доступного растительного сырья. Это открывает возможность получения индивидуальных энантиомеров с применением доступных физико-химических методов, исключающих использование хроматографии с хиральными сорбентами.

Лигнаны представляют собой класс природных фенолов, обладающих широким спектром биологической активности. Эти соединения присутствуют в различных частях растений. Особенно богаты лигнанами семена льна масличного (*Linum usitatissimum*) – растения, широко культивируемого на территории Республики Беларусь.

Первые сообщения о выделении лигнана из льняного семени относятся к 1956 г. [1]. Этим соединением является (+)-[2R,2'R]-бис[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метил]-1,4-бутандиол-бис(β-глюкопиранозид), или диглюкозид секоизоларицирезинола (SDG). Именно он обнаруживается в семенах льна в наибольшем количестве по сравнению с другими минорными лигнанами [2].

Лигнан диглюкозид секоизоларицирезинола обладает антиоксидантными, противовоспалительными и противоопухолевыми свойствами. В результате его действия повышается общий иммунитет, снижаются процессы воспаления. Известно, что лигнан SDG оказывает ингибирующее действие на вирусную обратную транскриптазу и обладает антигрибковым действием [3]. Мощный антиоксидантный потенциал SDG обусловлен наличием в его структуре агликоновой части, схожей со структурой ранее известного антиоксиданта нордигидрогуаретовой кислоты. SDG является фитоэстрогеном, так как его структура сходна с эндогенными эстрогенами млекопитающих. Указанные свойства позволяют ему «узнавать» эстрогенные рецепторы и связываться с ними.

Несмотря на то что льняное семя издавна считается источником здоровья и долголетия, необходимо помнить о присутствии в нем фитотоксичных веществ – цианогенных гликозидов (линамарин, линустатин, лотаустралин и

неолинустин). Более того при включении его в рацион питания возможны побочные эффекты, характеризующиеся проявлением льняного семени как слабительного средства, а высокая калорийность этого продукта, обусловленная наличием большого количества жиров, может привести к приобретению лишнего веса.

Очистка и выделение SDG из льняного семени даст возможность получать продукты, обладающие уникальными лечебными свойствами и не приводящие к нежелательным вышеперечисленным эффектам.

В связи с тем что в мире остро стоит проблема утилизации и производства различных органических растворителей, используемых в химической технологии для проведения процессов растворения, экстракции, хроматографии и т. д., наблюдается тенденция к минимальному использованию, а также к полной замене традиционных токсичных растворителей на более безопасные, такие как этанол и вода.

Основная часть. Цель данных исследований – разработка методики хроматографического разделения SDG-содержащих экстрактов из семян льна масличного с применением доступных сорбентов и использованием экологически безопасных растворителей.

Выделение SDG-обогащенного экстракта осуществляли по схеме, включающей в себя несколько стадий: обезжиривание измельченных оболочек льняного семени, их экстракцию, гидролиз с последующей нейтрализацией и концентрированием полученного экстракта. Наиболее важными стадиями являлись гидролиз и экстракция, так как именно они определяли выход экстракта и продолжительность процесса. Для выбора оптимальных условий проведения процесса экстракции были проанализированы ранее проведенные исследования в этом направлении [4–6]. Из ряда использованных экстракционных смесей мы выбрали водно-этанольную систему, обеспечивающую высокий выход экстрактивных веществ, а также безопасное проведение процесса. Более того эта система дает возможность избавиться уже на стадии экстракции от нежелательных цианогенных гликозидов, присутствующих в льняном семени.

Проведение процесса гидролиза мы совместили с процессом экстракции, что привело к сокращению продолжительности процесса до 1 ч при 60°C и до 15 мин при использовании микроволновой энергии.

Преобладающим методом для хроматографического разделения SDG-содержащего экстракта является использование различных видов силикагеля. Несмотря на то что чистота и выход SDG при использовании этих сорбентов удовлетворительные, существует проблема безопасности применения летучих токсичных растворителей, таких как метанол и хлороформ, поэтому при выборе сорбентов, на которых планировалось производить очистку SDG, мы исходили из необходимости избежать использования вышеуказанных растворителей.

Так как в случае применения силикагеля в качестве сорбента разделение компонентов системы основывалось на их различном сродстве к носителю и подвижной фазе, то мы подошли к разделению составляющих компонентов экстракта в соответствии с различием их молекулярных масс и за счет специфической сорбции компонентов разделяемой системы.

Таким образом, разделение экстракта проводили с применением гель-хроматографии. В качестве сорбентов использовали гидроксिलированный метакриловый полимерный гель TOYOPEARL HW-40 F и гидроксипропилированный декстрановый гель Sephadex LH-20.

При выборе подвижной фазы для разделения SDG-содержащего экстракта на указанных гелях мы придерживались критерия безопасности и эффективности разделения.

Разделение лигнансодержащего экстракта на колонке, заполненной гелем TOYOPEARL HW-40 F, проводили элюирующими системами, содержащими этанол и пропанол-2. Водно-этанольные системы не давали достаточно хорошего разделения, более того, способствовали повышению гидростатического давления в колонке, что заставляло вносить пробу в объеме, меньшем требуемого. Было апробировано разделение элюирующими системами, содержащими нетоксичный растворитель пропанол-2 в 100%-ной, 50%-ной концентрациях и водой. В результате использования каждой из систем были построены кривые элюирования, которые свидетельствовали о характере и качестве разделения (рис. 1).

Кривые элюирования показали, что при соотношении вода : пропанол-2 (1 : 1) в подвижной фазе, фракции, содержащие SDG, отделялись лучше, чем фракции, содержащие другие компоненты. При замене подвижной фазы на 100%-ный пропанол-2 наблюдалось менее четкое разделение SDG-содержащих фракций, а при использовании воды, в качестве подвижной фазы, разделения не наблюда-

лось. Такой результат обусловлен изменением вязкости и полярности элюирующей системы, в зависимости от концентрации пропанола-2 в подвижной фазе.

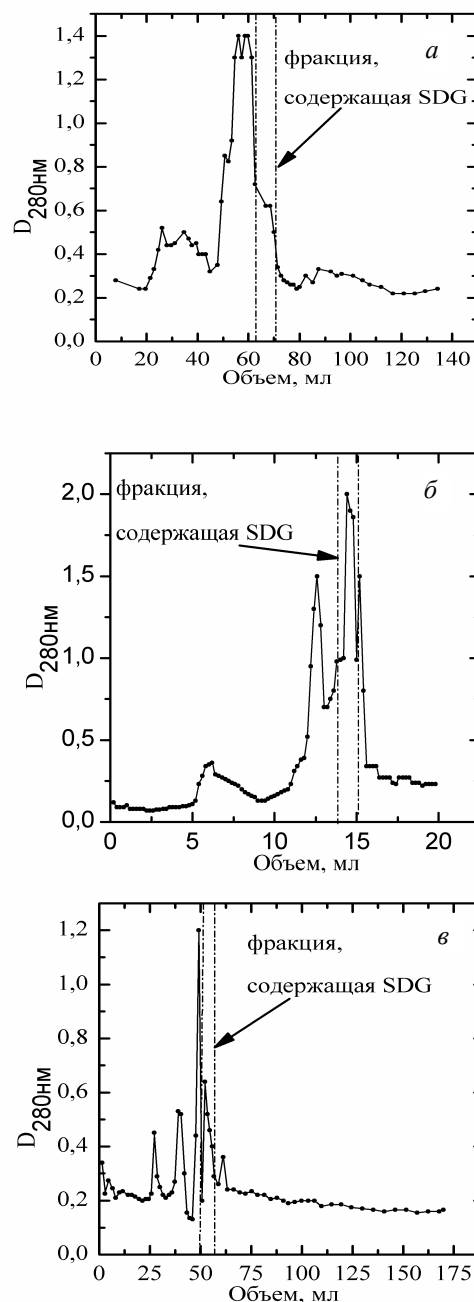


Рис. 1. Профили элюирования на геле TOYOPEARL HW-40 F при использовании в качестве подвижной фазы пропанола-2 (а), воды (б), 50%-ного водного пропанола-2 (в)

Качественный состав SDG-содержащих фракций анализировали с помощью метода тонкослойной хроматографии (рис. 2).

Разделение лигнансодержащего экстракта на колонке, заполненной гелем Sephadex LH-20, также проводили тремя элюирующими системами: этанол, 50%-ный водный этанол, вода. В результате хроматографического разделения

были построены кривые элюирования, которые показали, что наилучшее разделение достигалось при использовании в качестве подвижной фазы воды (рис. 3).

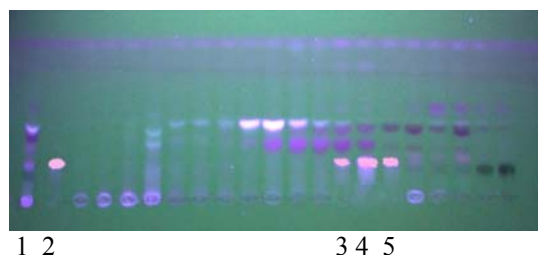


Рис. 2. Хроматограмма фракций, полученных при разделении на колонке с гелем TOYOPEARL HW-40 F (подвижная фаза – 50%-ный водный пропанол-2): 1 – SDG-содержащий экстракт; 2 – SDG; 3, 4, 5 – SDG-содержащие фракции

Фракции, соответствующие пикам на профиле элюирования, представленном на рис. 3, были проанализированы методом ТСХ (рис. 4).

Для количественной оценки разделения лигнансодержащих фракций был проведен ВЭЖХ анализ (рис. 5, 6). Параметры проведения хроматографии на этих сорбентах представлены в таблице.

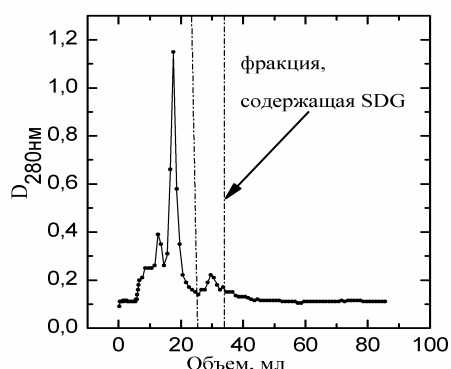


Рис. 3. Профиль элюирования на геле Sephadex LH-20 (подвижная фаза – вода)

Из приведенных рисунков видно, что в исходном образце содержится около 30 примесей. В очищенной фракции их значительно меньше и они присутствуют в малых концентрациях, что свидетельствует о высоком качестве разделения. В экстракте также присутствуют другие минорные лигнаны: пинорезинол, изоларицирезинол, пинорезинол, ларицирезинол. Среди примесей, присутствующих в экстракте, много других фенольных соединений, таких как: *n*-кумаровая кислота, феруловая кислота, синаповая кислота, кофеиновая кислота и их глюкозиды.

Также было обнаружено присутствие в SDG-содержащем экстракте флавоноидов диглюкозида хербатицина и диглюкозида каемфирола.

Процентное содержание глюкозида кумаровой кислоты в экстракте в пересчете на обезжиренные семена составляет 0,95%, глюкозида феруловой кислоты и флавоноида диглюкозида хербатицина – около 0,6%, при том что содержание SDG в экстракте значительно превышает содержание описанных глюкозидов и составляет около 3%.

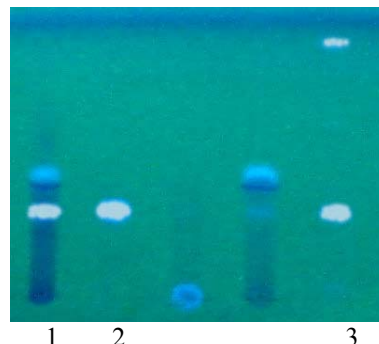


Рис. 4. Хроматограмма фракций, полученных при разделении на колонке с гелем Sephadex LH-20 (подвижная фаза – вода): 1 – SDG-содержащий экстракт; 2 – SDG; 3 – SDG-содержащая фракция

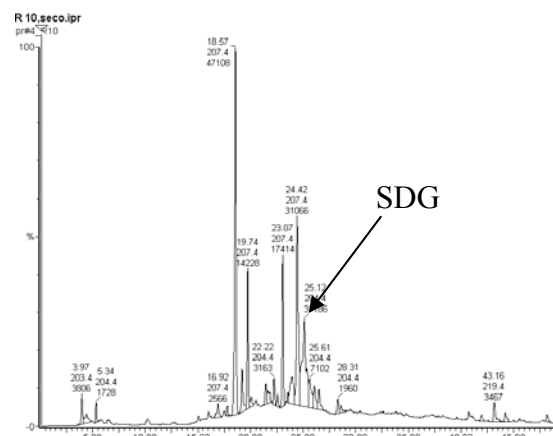


Рис. 5. ВЭЖХ-хроматограмма лигнансодержащей фракции

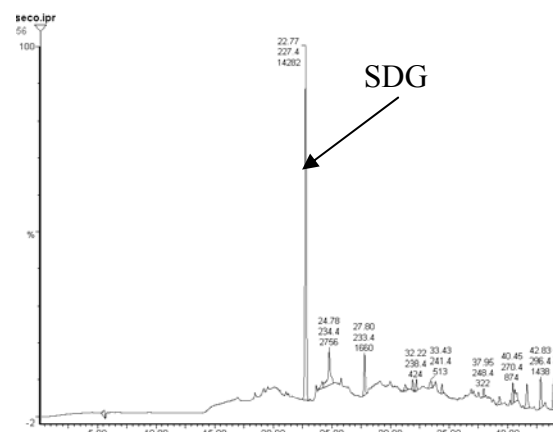


Рис. 6. ВЭЖХ-хроматограмма чистой фракции, полученной при разделении экстракта на геле Sephadex LH-20

Условия проведения и результаты хроматографии

Сорбент	TOYOPEARL HW-40 F	Sephadex LH-20
Объем сорбента, мл	146	30
Масса образца, г	0,02	0,03
Объем пробы, мл	3	3
Элюент	50%-ный водный пропанол-2	Вода
Продолжительность хроматографирования, ч	30	10
Выход SDG-содержащей фракции по отношению к введенному экстракту, %	0,03	0,1
Чистота SDG-содержащей фракции, %	41	56

Более того в экстракте могут присутствовать непрогидролизированные остатки олигомера, в состав которого SDG входит вместе с гидроксиметилглутаровой кислотой, и аминокислоты, образовавшиеся также в процессе гидролиза.

Наличие большого количества примесей усложняет задачу выделения SDG в чистом виде. Более того в основном примеси, присутствующие в экстракте, схожи по молекулярным массам, а их структуры характеризуются наличием фенольного кольца и глюкозидного остатка. Этот фактор может объяснять невозможность достижения высокого разделения на геле TOYOPEARL HW-40 F, так как принцип разделения на этом сорбенте был основан лишь на разделении веществ в соответствии с размерами их молекулярных масс. На геле же Sephadex LH-20 наряду с гель-хроматографией происходит также разделение за счет специфической сорбции углеводсодержащих молекул. Но так как многие из компонентов системы также содержат в своей структуре углеводы, разделение на сорбенте Sephadex LH-20 позволило получить SDG-содержащую фракцию только с чистотой 56%. Разделение на геле Sephadex LH-20 технологически более выгодно, так как позволяет внести пробу в большем количестве, провести процесс в 3 раза быстрее и получить фракции с большей чистотой и большим выходом по отношению к введенному экстракту.

Заключение. Таким образом, использование геля Sephadex LH-20 показало наилучшие результаты для разделения лигнансодержащих

компонентов по сравнению с другими сорбентами, применяемыми в гель-хроматографии в водно-спиртовых системах. Этим способом достигаются удовлетворительные чистота и выход SDG-содержащей фракции с применением экологически безопасного растворителя – воды.

Литература

1. Bakke, J. E. A new diglucoside from flaxseed / J. E. Bakke, H. J. Klosterman // *Proc. North Dakota Acad. Sci.* – 1956. – Vol. 10. – P. 18–21.
2. On-line liquid-chromatography-nuclear magnetic resonance spectroscopy-mass spectrometry coupling for the separation and characterization of secoisolariciresinol diglucoside isomers in flaxseed / J. Fritsche [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 2002. – Vol. 972. – P. 195–203.
3. Flaxseed lignan in decrease prevention and health promotion / D. Neil [et al.] // *Phytochemistry Reviews* – 2003. – Vol. 2. – P. 401–417.
4. HPLC method for analysis of secoisolariciresinol diglucoside in flaxseeds / Pernilla Johnsson [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. – Vol. 48. – P. 5216–5219.
5. Dietary secoisolariciresinol diglucoside and its oligomers with 3-hydroxy-3-methyl glutaric acid decrease vitamin E levels in rats / J. Frank [et al.] // *British Journal of Nutrition.* – 2004. – Vol. 92. – P. 169–176.
6. High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction / C. Eliasson [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 2003. – Vol. 1012. – P. 151–159.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

The paper is devoted to the chemical modification of industrially produced carbamidoformaldehyde resins, including the ones enterprised in Republic of Belarus. We have studied the possibility of using modifier containing solution of oligoamidoacid (PAMA) in dimethylformamide and diphenylmethan-bis-maleinimide as a complex setting agent for composites with carbamidoformaldehyde oligomers. Results show that the investigated composition of the modifier demonstrates activity increase in comparison with ammonium chloride. Evidently, it is conditioned by polyfunctionality of the modifier: large quantity of carboxyl groups in PAMA, imide cycles and double bonds in diphenylmethan-bis-maleinimide. Probably, the more thick meshed spatial structure is formulated when using the above-mentioned composition, what leads to the binder's adhesion and thermal properties improvement. The results can be applied in technology of woodchip boards and wooden fibreboards.

Введение. Материалы, полученные на основе карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных олигомеров, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1]. Это обусловлено низкой стоимостью исходного сырья, его доступностью, простотой технологического процесса получения и переработки в изделия.

Одним из важнейших свойств при использовании данных олигомеров является их адгезионная прочность. Адгезионное взаимодействие обеспечивает способность жестких сетчатых полимеров к большим обратимым деформациям в адгезированном состоянии, в несколько раз превосходящим их разрывные деформации в свободном соединении. Кроме того, адгезионное взаимодействие с полимером оказывает влияние на состояние поверхности подложки и на ее деформационно-прочностные свойства. Межфазные молекулярные силы определяют кинетику релаксационных процессов, что в конечном итоге определяет долговечность адгезивных соединений. Разумеется, проблемы прочности адгезионных соединений не исчерпываются вопросом о межфазных молекулярных силах. Адгезионная прочность зависит от многих факторов: от наличия полярных групп, вязкости олигомеров, надмолекулярной структуры молекулы олигомера, также следует учитывать возможность каталитических реакций. Материал подложки, который определяет структурные особенности покрытий, оказывает заметное влияние на адгезионные свойства олигомера.

Отвердителями карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) служат вещества, снижающие pH водного раствора смолы. Для отверждения на холоду используют, как правило, органические и минеральные кислоты. Для отверждения при нагревании также могут применяться органические кислоты, однако чаще применяются кислые соли, которые снижают pH за счет гидролиза в водной среде, характерного для карбамидоформальдегидных оли-

гомеров и взаимодействия со свободным и слабосвязанным формальдегидом с выделением свободной кислоты. Применяют соли аммония (хлорид аммония), являющиеся более мягкими отвердителями, чем минеральные кислоты.

Цель настоящей работы – химическая модификация карбамидоформальдегидных смол (КФС) для создания защитных покрытий и клеевых составов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной термостабильностью.

Экспериментальная часть. В качестве основного объекта исследования использована карбамидоформальдегидная смола марки КФ-НФП (ТУ 13-5747575-14-14-89), которая представляет собой продукт поликонденсации карбамида и формальдегида в присутствии кислых и щелочных катализаторов (табл. 1).

Таблица 1
Свойства карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-НФП

Показатель	Значение
Содержание сухого остатка, %	64,5–65,8
Содержание свободного формальдегида, %	0,08–0,05
Вязкость при 20°C по ВЗ-4 (сопло 4 мм), с	69–76
pH	7,8–7,9

Модифицированные пленкообразующие композиции получали путем введения в состав КФС марки КФ-НФП (ТУ 13-5747575-14-14-89) раствора олигоамидной кислоты (ПАК), содержащей 5–30 мас. % дифенилметанбисмалеинимида (ДФМБМИ). Композиции перемешивали в течение 45–60 мин до получения однородной массы.

ПАК синтезировали низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств 4,4'-диаминодифенилового эфира с диангидридом пиромеллитовой кислоты в среде диметилфор-

амида (ДМФА) при температуре 10–15°C и интенсивном перемешивании в течение 2–3 ч.

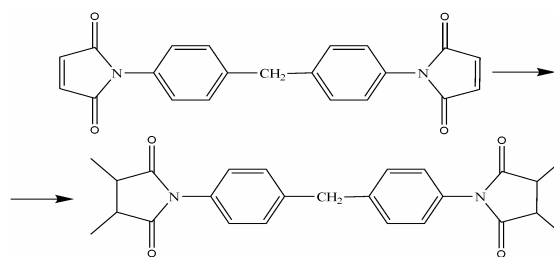
ДФМБМИ получали путем взаимодействия 4,4'-диаминодифенилметана с эквимольным количеством малеинового ангидрида в ДМФА при 25°C и интенсивном перемешивании в течение 3 ч.

Реакционную смесь выливали в воду со льдом. Полученный осадок отфильтровывали, многократно промывали водой, сушили. Затем проводили химическую имидизацию полученной бис-амидокислоты кипячением в уксусном ангидриде.

Модифицирование пленкообразующих композиций на основе КФС проводилось составом ПАК с добавкой ДФМБМИ в количестве 10 мас. % от массы сухого остатка. Выбор указанной модифицирующей системы обусловлен тем, что на ее основе ранее были получены пленки с высокими деформационно-прочностными и термическими свойствами [2]. Олигоамидокислота содержит в своем составе активные карбоксильные, amino- и амидокислотные функциональные группы, которые могут взаимодействовать как с функциональными гидроксиметиловыми группами карбаминоформальдегидной смолы в процессе формирования покрытия, так и с активными центрами субстрата.

Содержание в модифицирующем составе ПАК ДФМБМИ – реакционноспособного при повышенных температурах соединения – усиливает адгезионное взаимодействие вследствие склонности последнего к гомополимеризации по месту двойных связей и к взаимодействию

полиамидокислоты и карбаминоформальдегидного олигомера по схеме [2]:



Двойные связи в ДФМБМИ электронодефицитны благодаря соседству с карбонильными группами имидного цикла, что обуславливает возможность эффективного протекания реакций полиприсоединения к аминным и амидным реакционным центрам карбаминоформальдегидных и амидокислотных олигомеров и дальнейшей последовательной полимеризации по месту концевых двойных связей.

Все это в совокупности обеспечивает формирование густосшитой сетчатой структуры пленкообразующего в процессе формирования покрытий на субстратах различной природы при повышенных температурах сушки.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по исследованию прочностных и адгезионных свойств покрытий, формируемых на основе немодифицированной и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ карбаминоформальдегидной смолы (субстрат – древесина дуба).

Таблица 2

Прочностные и адгезионные свойства покрытий, формируемых на основе немодифицированной и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ КФС

№п/п	Содержание модификатора, мас. %	Температура обработки, °C	Продолжительность обработки, мин	Ударная прочность изделия, см	Адгезия покрытия, %
1	0	100	65	80	70
2	0	100	85	75–80	65–75
3	1	100	85	80	77
4	2	100	85	85	80
5	3	100	85	75	77
6	1	60	85	60	20
7	2	60	85	62	45
8	3	60	85	64	25
9	1	120	60	78	30
10	2	120	60	80	38
11	3	120	60	75	25
12	1	140	60	50	20
13	2	140	60	54	28
14	3	140	60	48	12

В качестве катализатора отверждения в исследованных системах пленкообразователей был использован фосфорный ангидрид. Эксперимент показал, что он более эффективен для отверждения композиций КФС-ПАК-ДМФБМИ, чем хлорид и сульфат аммония, фосфорная кислота, которые применяются в промышленности при отверждении КФО и амидокислотных олигомеров. Установлено, что в процессе циклодегидратации олигоамидокислоты выделяется вода, которая более эффективно связывается фосфорным ангидридом, чем фосфорной кислотой, смещая равновесие в сторону более глубоких степеней превращения олигоамидокислоты в олигоамид. Хлорид и сульфат аммония оказались не пригодны для отверждения.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение особенностей термоокислительной деструкции КФО, модифицированных составом ПАК-ДФМБМИ.

Известно [1], что материалы на основе КФС относят к группе трудновоспламеняемых и трудногорючих. Температуры самовоспламенения КФС превышают 500°C. Выполненный нами количественный анализ летучих продуктов пиролиза, полученных при температурах 150 и 300°C, а также сопоставление их с продуктами, выделяемыми монодиметилмочевинной и отвержденной олигомерной КФС, а также КФС, модифицированной ПАК-ДФМБМИ, показал, что наиболее интенсивно разложение полимера протекает именно в интервале указанных температур. При этом были обнаружены: вода, углекислый газ, аммиак, метиламин, цианистый водород. Вероятно, КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, имеющая разветвленно-цепное строение, при нагреве до 150°C способна более эффективно структурироваться с образованием триазиновых циклов в цепи. Процесс протекает для близких точек разветвления и сопровождается выделением аммиака.

Образование и распад циклов влияют на более высокотемпературные превращения, кроме того, по современным представлениям, ароматические циклы являются зародышами для формирования кокса. Дальнейшее повышение температуры не более чем до 300°C приводит к появлению в циклах ненасыщенных C=N-связей и в последующем к формированию конденсированных структур.

Исследование термической деструкции КФС, как модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ, так и немодифицированной, показало, что в интервале температур 300–500°C циклические структуры, образованные при изотермической выдержке при 260°C, претерпевают существенные изменения. Дополнительная потеря массы (30–35%) проходит как в виде газообразных соединений, так и с выделением высококипящих продуктов (~10–12%). По дан-

ным ИК-спектроскопии эти продукты являются производными цианамидов и изоцианатов. Выход карбонизированного остатка при 500°C составлял 15%, а при 800°C – 2%.

Содержание в системах пленкообразователей фосфорного ангидрида в еще большей степени усложняет анализ термического поведения молекул разноразветвленного полимера в модифицированной карбамидоформальдегидной смоле.

В результате проведенного нами изучения поведения пленкообразующих КФС в термоокислительной среде было установлено, что олигомерные композиции обладают более высокой термостабильностью по сравнению с немодифицированными образцами КФС, о чем свидетельствуют рассчитанные значения энергии активации термоокислительной деструкции с использованием метода Бройдо [3] по данным динамической термogravиметрии немодифицированной КФС и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ в количестве 2 мас. % от массы сухого остатка КФС, прогретых при 100°C в течение 85 мин.

Динамический термogravиметрический анализ проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) марки Паулик-Паулик-Эрдей до температуры 500°C. Нагрев осуществляли со скоростью 5°C/мин. Количественный и качественный состав продуктов термоокислительной деструкции олигомерных пленкообразователей проводили на хроматографе ЛХМ с детектором по теплопроводности. Твердая фаза – поролит, пропитанный полиэтиленгликолем в количестве 12 мас. % на носителе. Газ-носитель – предварительно осушенный и очищенный азот.

Расчет значений E_d проводили по кривым потери массы ТГ путем их математической обработки по методу Бройдо:

$$\ln \ln (100 / (100 - \Delta m)) = E_d / RT + \ln(A\Delta T) / V_{\text{нагр}},$$

где Δm – потеря массы образца; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; A – предэкспоненциальный множитель; ΔT – разность температур, соответствующая Δm ; $V_{\text{нагр}}$ – скорость нагревания. E_d определяли путем построения зависимости $\ln \ln (100 / (100 - \Delta m))$ от $1 / T$, носящей линейный характер. По тангенсу угла наклона этой линии к оси температур $\tan \alpha$ находили E_d :

$$E_d = R \tan \alpha.$$

Интервал термоокислительной деструкции 230–280°C.

Рассчитанные значения энергии активации процесса деструкции исследованных образцов пленкообразующих немодифицированной и модифицированной ПАК-ДФМБМИ КФС свидетельствуют о более эффективном структурировании карбамидоформальдегидных систем в присутствии модификатора – $E_{d \text{ КФС немодиф}} = 88 \text{ кДж/моль}$, $E_{d \text{ КФС модиф}} = 97 \text{ кДж/моль}$.

**Зависимость предела прочности при скалывании клеевого шва
от состава композиции КФС**

Состав композиции КФС	Место разрушения	Толщина образца b , мм	Длина скалывания l , мм	Площадь скалывания $F_{ск}$, мм ²	Усилие скалывания, Н	Предел прочности при скалывании $\tau_{b(ск)}$, МПа
КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, 1 мас. %	Склейка	19,2	24,3	466,5	5600	12
КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, 2 мас. %	Древесина	12,3	22,0	271	3250	12
Немодифицированная КФС	Склейка	20,0	26,0	520	5100	10,6
КФС, модифицированная ПАК, 2 мас. %	Склейка	19,5	19,8	386	4100	10,6

Проведенные нами испытания по определению адгезионной прочности покрытий из КФС, модифицированной ПАК-ДФМБМИ, применительно к поверхности древесины показали их большую эффективность в сравнении с немодифицированными образцами, что предопределило возможность использования разработанных составов для склеивания деталей в мебельном производстве. Это было подтверждено путем склеивания деревянных брусков из древесины дуба немодифицированной и модифицированной ПАК-ДФМБМИ КФС.

Склеивание деревянных брусков из древесины осуществляли следующим образом: на бруски из древесины дуба, предварительно тщательно отшлифованные и обработанные, наносились методом полива растворы композиций КФС. Затем бруски накладывались друг на друга, прижимались грузом, помещались в термошкаф, нагретый до 100°C, и выдерживались в нем в течение 85 мин. После отверждения образцы подвергались испытанию на скалывание.

Испытание древесины на скалывание производилось в соответствии с ГОСТ 16483.3–73 или СТСЭВ 814–77. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, прочность клеевого шва, сформированного на основе КФС, модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ, со-

ставляет 12 МПа, что адекватно прочности скалывания древесины дуба вдоль волокон, определенной в идентичных условиях. Предел прочности при скалывании бруска по клеевому шву при использовании немодифицированной КФС ниже и составляет величину 10,6 МПа.

Закключение. Изучение поведения пленкообразующих КФО, содержащих исследованные отвердители, в термоокислительной среде показало, что имидосодержащие олигомерные композиции обладают более высокой термостабильностью по сравнению с немодифицированными КФО. Полученные результаты исследований представляют практический интерес для технологии древесностружечных и древесноволокнистых плит, производство которых широко представлено в мировой практике, в том числе в Республике Беларусь.

Литература

1. Kondratyev, V. P. Synthetic glues for timber materials / V. P. Kondratyev, V. I. Kondrashchenko. – М.: Scientific World, 2004. – 520 p.
2. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 304 с.
3. Broido, A. Simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido // J. Polym. Sci. – 1969. – Vol. 10. – P. 1761–1773.

А. Г. Харитонович, аспирант; Л. А. Щербина, доцент; Б. Э. Геллер, профессор
Могилевский государственный университет продовольствия, г. Могилев

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

For development of express-methods for checking of technological processes of fiber production by "wet method" from polymer solution in aprotic solvent is made systematic study of applicability of the gaschromatographic methods of the analysis for determination of the contents of water in system "water-dimethylformamide".

Possibility of gaschromatographic analysis of the contents of water is shown for dimethylformamide solution by "internal normalization" method (from 10 until 90% (weight) of water) and by "graduated dependency" (from 0 until 90% (weight) of water).

The "standard additives" method is offered to use for determination of water content in dimethylformamide from 0 until 4% (weight).

Введение. Процесс получения полиакрилонитрильных, полиуретановых и других видов волокнистых и пленочных материалов с использованием апротонных растворителей, в том числе диметилформамида (ДМФА), связан с необходимостью строжайшего контроля содержания воды в водно-диметилформамидных системах по всем технологическим переходам. Содержание воды в технологических растворах определяет не только формирование надмолекулярной структуры полимерных материалов, влияющей на потребительские свойства, но и материалоемкость и энергозатраты на регенерацию водно-апротонных систем и работу водоочистных установок [1–3].

При экспресс-анализе содержания воды в системах «вода – ДМФА» в диапазоне концентраций воды от 5 до 95% (мас.) с точностью, достаточной для технологической практики, эффективно можно использовать метод, основанный на непрерывной оценке рефрактометрических свойств [4, 5] этих систем. При более низком содержании воды в диметилформамидных растворах резко уменьшается точность рефрактометрических оценок, ухудшается эффективность автоматизации аналитического контроля производства.

Наиболее точным методом определения содержания малых количеств воды в неводных системах является метод Фишера [5]. Это сравнительно трудоемкий метод. Представляет также интерес изучение возможности определения содержания воды в диметилформамидных растворах газохроматографическим методом [6, 7].

Методическая часть. Газохроматографическое определение содержания воды в водно-диметилформамидных растворах велось на газовом хроматографе, оснащенный детектором, чувствительным к воде (детектор по теплопроводности), методом газoadсорбционного хроматографирования на насадочной колонке.

Были приготовлены стандартные растворы – модельные смеси, содержащие ДМФА и воду в различных соотношениях. Для их приготовления проводили очистку ДМФА путем пе-

регонки смеси, состоящей из 250 см³ ДМФА, 30 см³ бензола и 6 см³ воды. Сначала отгоняли бензол, воду, амины, аммиак, затем в вакууме – диметилформамид. Модельные смеси готовили смешением очищенного ДМФА и дистиллированной воды. Содержание воды в очищенном ДМФА и в модельных смесях определяли по методу Фишера [5].

В качестве неподвижной хроматографической фазы был применен сорбент марки «Полисорб-1». Использование сорбента «Полисорб-1» позволило добиться хорошего разделения хроматографических пиков воды 1 и диметилформамида 2 (рис. 1).

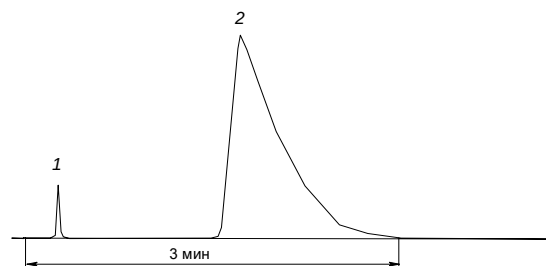


Рис. 1. Пример хроматографического разделения компонентов водных растворов ДМФА:
1 – вода; 2 – ДМФА

По результатам серии предварительных экспериментов были выбраны условия газохроматографического анализа технологических водных растворов ДМФА производства «Нитрон-2» на ОАО «Полимир»:

Длина колонки, мм	3000
Диаметр колонки, мм	3
Температура, °C:	
испарителя	250
термостата колонки	190
термостата детектора	250
Ток детектора, мА	167
Расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин	40
Объем вводимой пробы, дм ³ ·10 ⁻⁶ [мкл]	0,2
Делитель чувствительности сигнала хроматографа	1 : 16

По результатам проведения трех парал-
лельных анализов расчет времени выхода и
площадей пиков осуществлялся на ЭВМ.

Экспериментальная часть. Было проведе-
но систематическое изучение применимости
метода газохроматографического анализа для
определения содержания воды в ДМФА во
всем диапазоне их соотношений. Контролиро-
вались «время выхода» компонентов и площади
их газохроматографических пиков.

Метод «внутренней нормализации» [8, 9]
предусматривает предварительное определение
нормировочных (градуировочных) множите-
лей f , т. е. использование относительных по-
правочных коэффициентов (коэффициентов
относительной массовой чувствительности),
индивидуальных для каждого компонента сме-
си и рассчитываемых по формуле

$$f_{H_2O} = S_{DMFA} C_{H_2O} / (S_{H_2O} C_{DMFA}), \quad (1)$$

где S_{DMFA} – площадь пика ДМФА, полученного
при хроматографировании стандартного раство-
ра, мВ·с; S_{H_2O} – площадь пика воды, полученного
при хроматографировании стандартного раство-
ра, мВ·с; C_{H_2O} – концентрация воды в стандар-
тном растворе, % (мас.); C_{DMFA} – концентрация
ДМФА в стандартном растворе, % (мас.).

Только при условии линейной зависимости
выходных характеристик детектора прибора от
содержания воды в исследуемой системе нор-
мировочные множители можно использовать
для анализа всего диапазона концентраций ком-
понентов смеси. Оценка нормировочного
множителя для воды (f_{H_2O}) по стандартным рас-
творам (модельным смесям) показала (рис. 2),
что наиболее стабильные значения f_{H_2O} , равные
0,7, наблюдаются лишь при содержании воды в
смеси от 10 до 90% (мас.).

При f_{H_2O} , равном 0,7, результаты анализа
содержания воды в ДМФА отклоняются по аб-
солютной величине от фактического содержа-
ния воды в нем не более чем на 1% (рис. 3).

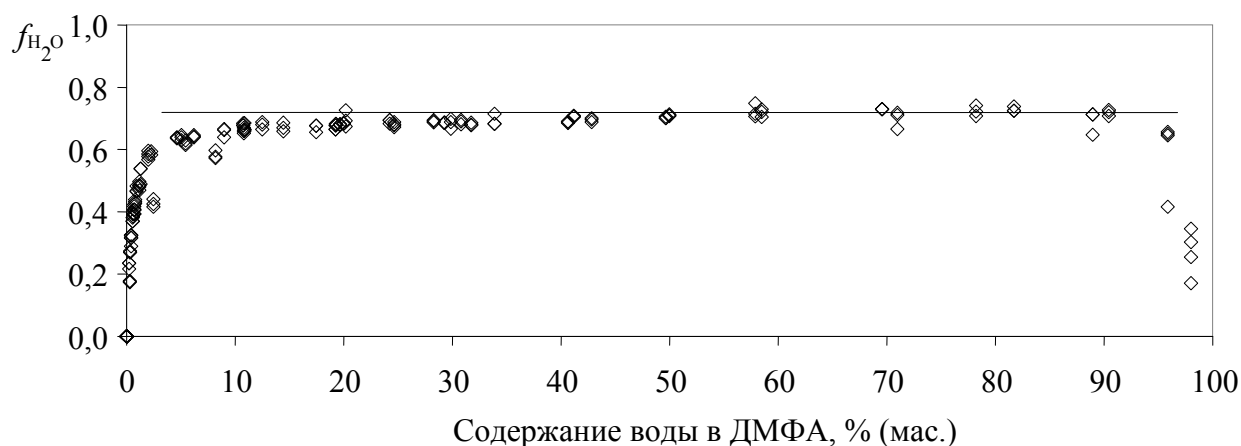


Рис. 2. Зависимость значений нормировочного множителя от содержания воды в ДМФА

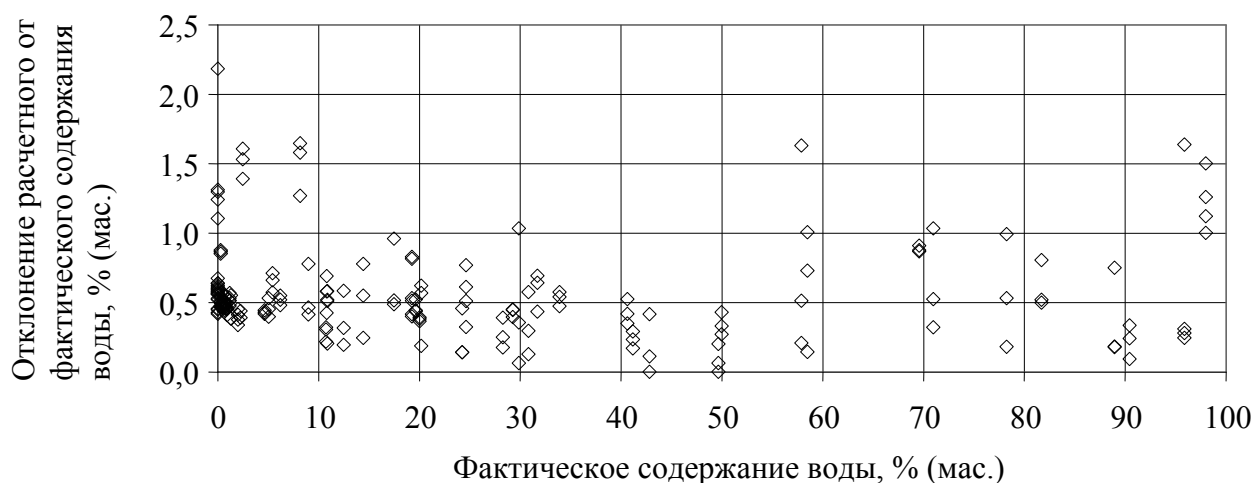


Рис. 3. Отклонение рассчитанных по нормировочному множителю f_{H_2O} , равному 0,7, значений содержания воды в диметилформамиде от определенных по методу Фишера

Полученные результаты свидетельствуют о возможности достоверного газохроматографического определения содержания воды в ДМФА в диапазоне от 10 до 90% (мас.) воды при значении f_{H_2O} , равном 0,7.

Для технологической практики существенный интерес представляет также анализ содержания малых количеств воды в ДМФА. Так, при получении прядильных растворов необходимо непрерывно контролировать содержание воды в диметилформаидных растворах в диапазоне от 0 до 10% (мас.) с точностью до 0,1%. С этой целью был опробован метод «абсолютной градуировки», отличающийся от описанных в литературе [8, 9] тем, что при построении градуировочных зависи-

мостей на оси ординат откладывалась не площадь пика определяемого вещества, а соотношение площадей пиков определяемых компонентов. Это позволило устранить погрешности, связанные с неточностью дозирования проб, вводимых в хроматограф.

Анализ зависимости отношения площади пика воды (S_{H_2O}) к площади пика ДМФА (S_{DMFA}) от соотношения этих компонентов (рис. 4) показал, что данная зависимость может быть описана (при содержании воды (C_{H_2O}) от 0 до 95% (мас.) в системе «вода – ДМФА») квадратичной функцией вида

$$S_{H_2O} / S_{DMFA} = a_2(C_{H_2O})^2 + a_1C_{H_2O}, \quad (2)$$

где a_1 и a_2 – эмпирические коэффициенты.

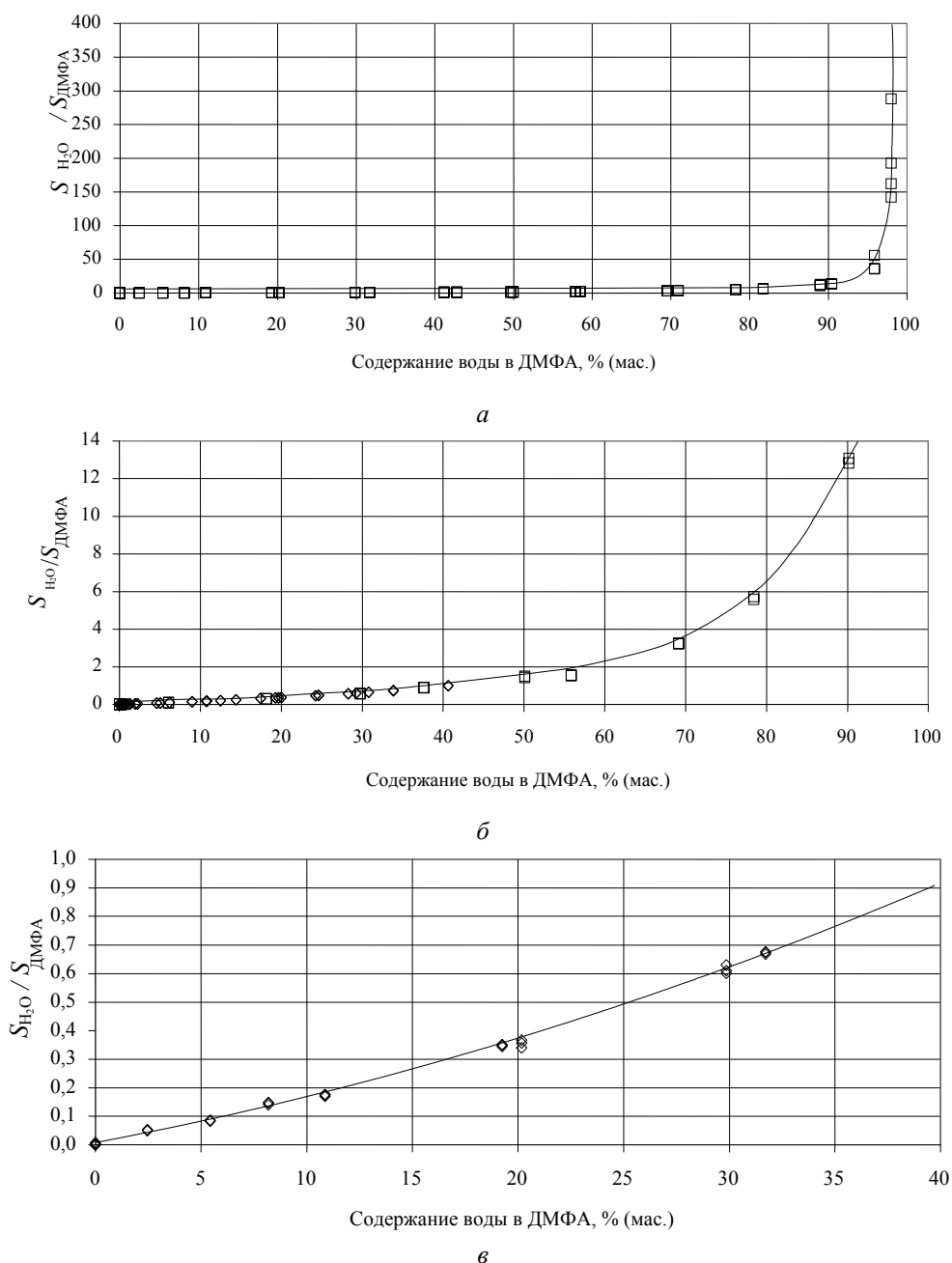


Рис. 4. Зависимость отношений площади пиков воды к площади пика ДМФА от содержания воды в ДМФА

Контроль содержания воды в водно-диметилформамидных системах в диапазоне 0–95% (мас.) газохроматографическим методом, основанным на определении по стандартным смесям градуировочных зависимостей вида (2). Для каждой конкретной газохроматографической установки коэффициенты уравнения (2) должны быть определены на практике.

Был проведен детальный анализ зависимости отношения площади пика воды к площади пика ДМФА при содержании воды в ДМФА от 0 до 5% (мас.). Полученные результаты (рис. 5)

показали справедливость ее прямолинейной аппроксимации:

$$\frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{ДМФА}}} = b_1 C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3)$$

где b_1 – коэффициент, уточняемый для каждой хроматографической установки.

Был проведен анализ водно-диметилформамидных систем, содержащих от 0,1 до 4% (мас.) воды, методом «стандартных добавок» анализируемого компонента (воды) (рис. 6).

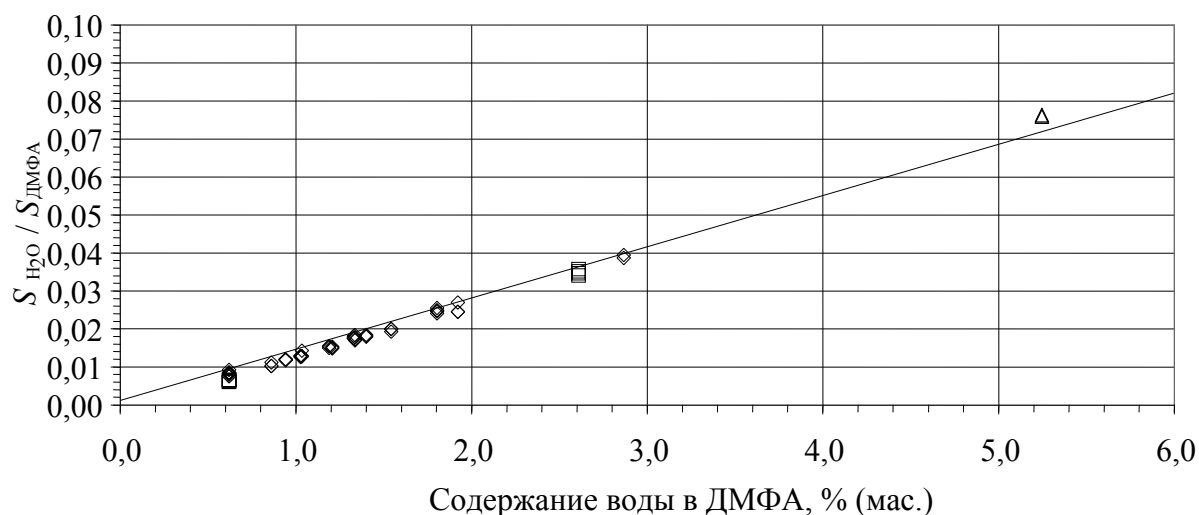
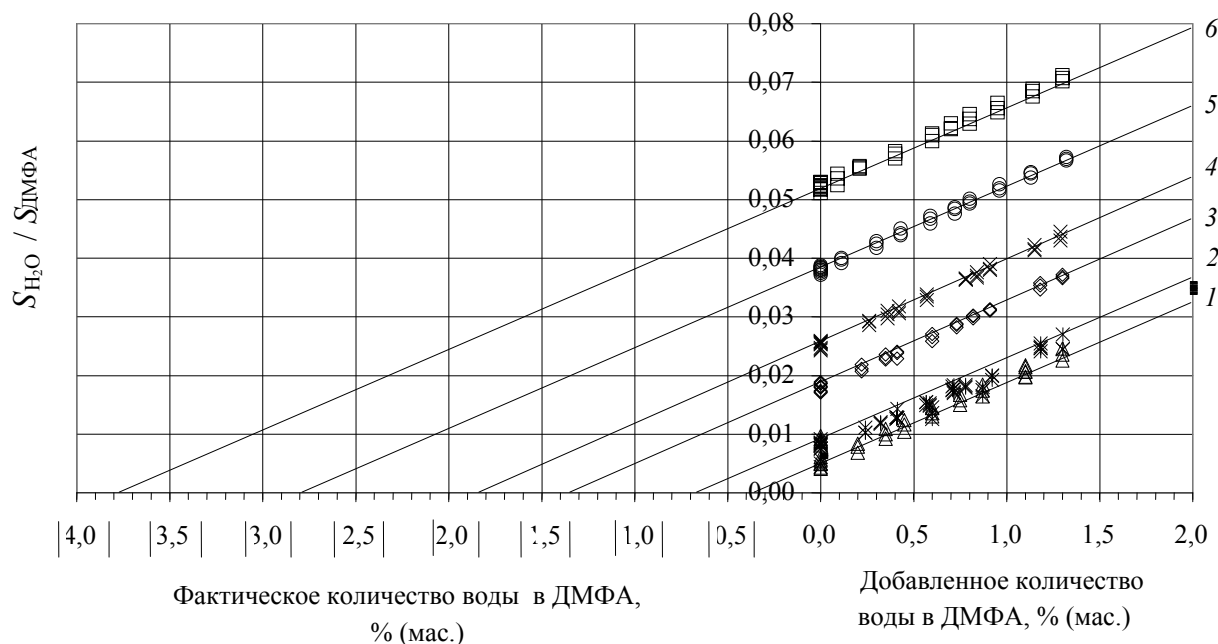


Рис. 5. Зависимость отношений площади пика воды к площади пика ДМФА от количества воды, добавленной к анализируемому ДМФА



Определяемое по графику содержание воды в анализируемом ДМФА, % (мас.):
1 – 0,35; 2 – 0,62; 3 – 1,29; 4 – 1,77; 5 – 2,66; 6 – 3,64

Рис. 6. Зависимость отношения площади пика воды к площади пика ДМФА от количества воды, добавленной к анализируемому ДМФА

Среднестатистические результаты определения состава водных растворов ДМФА

№ линии (см. рис. 6)	Метод Фишера	Газохроматографический метод (метод «стандартных добавок»)
1	$0,35 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,1$
2	$0,62 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,1$
3	$1,29 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$
4	$1,77 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,1$
5	$2,66 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,1$
6	$3,64 \pm 0,02$	$3,7 \pm 0,1$

Было установлено, что метод «стандартных добавок» является наиболее точным и позволяет минимизировать вероятность ошибки в результате дисперсии дозирования вводимых в хроматограф проб и одновременно позволяет определить компоненты анализируемой смеси независимо от присутствия или отсутствия пиков на хроматограмме [8, 9] других компонентов, составляющих технологический раствор (смесь). При реализации этой методики в анализируемый ДМФА необходимо ввести известное количество воды и построить график в координатах «количество добавленной воды (в процентах массовых от общего количества смеси) – отношение площадей хроматографических пиков воды и ДМФА».

Было показано, что зависимость отношения площади пика воды к площади пика ДМФА от количества воды, добавленной к уже содержащему воду ДМФА, описывается функцией

$$\frac{S_{H_2O}}{S_{DMFA}} = b_1 C'_{H_2O} + b_0 \quad (4)$$

где C'_{H_2O} – количество воды, добавленной в анализируемый на ее содержание диметилформамид; b_0 , b_1 – коэффициенты.

Полученные результаты указывают на возможность определения предложенным методом малых концентраций воды в водно-диметилформамидных технологических растворах. Для этого следует графически или математически провести экстраполяцию зависимости « $(S_{H_2O}/S_{DMFA}) - f(C'_{H_2O})$ » на 100% ДМФА. Точка пересечения этой зависимости с осью абсцисс соответствует содержанию воды в анализируемом ДМФА.

Среднестатистические результаты определения содержания воды в водно-диметилформамидных технологических потоках методом стандартных добавок приведены в таблице. Эти данные свидетельствуют о хорошем согласовании среднестатистических результатов анализов, получаемых методом «стандартных добавок» хроматографически и методом Фишера.

Заключение. Проведено систематическое изучение применимости газохроматографических методов анализа для определения содержания воды в системе «вода – ДМФА».

Показана возможность газохроматографического анализа содержания воды в диметилформамидных растворах методом «внутренней нормализации» (10–90% (мас.) воды) и по предложенным градуировочным зависимостям (0–90% (мас.) воды).

Для определения содержания от 0 до 4% (мас.) воды в ДМФА предложено использовать метод «стандартных добавок».

Литература

1. Щербина, Л. А. Исследование динамики гомофазной сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата в апротонном растворителе / Л. А. Щербина, А. Г. Харитонович // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 нояб. 2005 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2005. – С. 11–13.
2. О влиянии содержания воды в реакционной среде на динамику синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила в диметилформамиде / А. Г. Харитонович [и др.] // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. V Междунар. науч. конф. студентов и аспирантов, Могилев, 26–27 апр. 2006 г. / Могилевский гос. ун-т продовольствия; редкол.: А. В. Акулич [и др.]. – Могилев, 2006. – С. 202.
3. Геллер, Б. Э. О некоторых закономерностях формирования карбоцепных волокон по «мокрому» способу: дис. ... д-ра техн. наук / Б. Э. Геллер. – Л., 1964. – 429 л.
4. Исследование физико-химических свойств систем «вода – апротонный растворитель», используемых при производстве полиакрилонитрильных волокон / Л. А. Щербина [и др.] // Текстиль-2005. Современные технологии и оборудование текстильной

промышленности: материалы Всерос. науч.-техн. конф., М., 22–23 нояб. 2005 г. / Мос. гос. текстильный ун-т им. А. Н. Косыгина. – М., 2005. – С. 174.

5. Пакшвер, А. Б. Контроль производства химических волокон / А. Б. Пакшвер; под ред. А. Б. Пакшвера, А. А. Конкина. – М.: Химия, 1967. – 608 с.

6. Харитонович, А. Г. Метод определения содержания воды в прядильных растворах волокнообразующих терполимеров акрилонитрила / А. Г. Харитонович, Л. А. Щербина // НИРС–2005: тез. докл. X Респ. науч. конф. студентов и аспирантов вузов Респ. Беларусь, Минск, 14–16 февр. 2006 г.: в 3 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: С. К. Рахманов [и др.]. – Минск, 2005. – Ч. 2. – С. 313.

7. О применимости газохроматографических методов к анализу состава систем «вода – диметилформамид» / Л. А. Щербина [и др.] // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 5–7 дек. 2006 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2006. – С. 188–191.

8. Столяров, Б. В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: учеб. пособие для вузов / Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг; под ред. Б. В. Иоффе. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1988. – 336 с.

9. Пецев, Н. Д. Справочник по газовой хроматографии / Н. Д. Пецев, Н. К. Коцев. – М.: Мир, 1987. – 260 с.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИГНАНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ СЕМЯН ЛЬНА МАСЛИЧНОГО

Three methods of receiving of secoisolariciresinol diglucoside (SDG) extract from flaxseed using microwave-assisted extraction were performed. The first method included the using of 50% aqua's ethanol as a solvent for extraction with sequential alkaline hydrolysis. The second one included the using of 50% aqua's ethanol as a solvent for extraction witch was grouped with simultaneous alkaline hydrolysis. The third method included the extraction in the aqua's environment during simultaneous alkaline hydrolysis. The microwave treatment was spent during 5 minutes with the 150 W power of energy. The best results were achieved by the using of second method. The yield of SDG extract achieved by this method was 23,2%, the content of SDG in defatted seeds was 24,5 mg/g. The conditions for subjecting the received extract thin-layer chromatography analysis were worked out.

Введение. Семена льна масличного (*Linum usitatissimum*) в последние годы все шире используются в продовольственных, диетических и лечебных целях. Они содержат: 41% жиров, 28% диетической клетчатки, 21% протеина, 6% углеводов (сахара, ароматические кислоты, лигнин и гемицеллюлоза) и 4% золы [1]. Каждый из указанных компонентов влияет на пищевую, диетическую, лечебную и иную ценность льняного семени. В последнее время интерес к льняному семени возрос благодаря обнаружению в нем новых биологически активных соединений – лигнанов, обширной группы фенольных соединений растительного происхождения. Лигнан (+)-[2R,2'R]-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)-метил]-1,4-бутандиол-бис(β-глюкопиранозид), или диглюкозид секоизоларицезинола (SDG) (рис. 1), обнаруживается в семенах льна в наибольшем количестве по сравнению с другими минорными лигнанами [2]. Причем, в семенах некоторых сортов льна масличного удельное содержание SDG составляет 1–2%, тогда как в семенах сои и зерновых культур его уровень не превышает 0,002 и 0,001% соответственно. В пределах одного сорта содержание лигнанов также сильно зависит от места произрастания и условий выращивания [3].

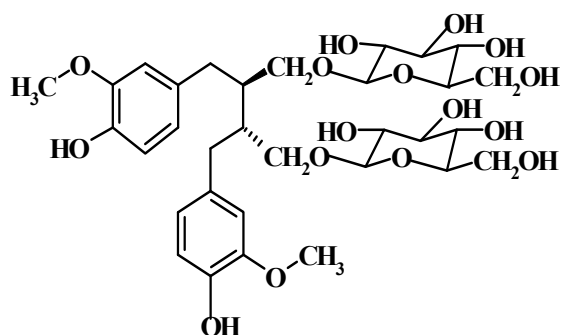


Рис. 1. Структура диглюкозида секоизоларицезинола (SDG)

Установлено, что физиологическое значение лигнана для самого растения заключается в защите от вредного воздействия ультрафиоле-

тового излучения, поражения грибами и другими паразитами, поэтому максимальное содержание этого вещества в семенах приходится на оболочку. SDG также обладает антивирусным и бактерицидным действием. Именно благодаря совокупности этих свойств и в связи с выявленной способностью ингибировать ряд ферментов он проявляет себя как противоопухолевое средство, которое может применяться при профилактике и лечении онкологических заболеваний. В первую очередь это относится к заболеваниям, затрагивающим половую сферу (рак молочной железы, рак шейки матки, рак простаты) [4].

Основная часть. Цель данного исследования – разработать экстракционный способ получения SDG-содержащего экстракта из семян льна масличного. Общая схема, которой мы придерживались, включает в себя до 5 стадий [3]:

- 1) обезжиривание (семян/оболочек семян);
- 2) экстракция;
- 3) гидролиз;
- 4) нейтрализация;
- 5) концентрирование экстракта.

Так как основная масса SDG локализована в оболочках семян, то в первую очередь было проведено их отделение от семядолей и механическое измельчение. Полученную фракцию обезжиривали гексаном в течение 4 ч. Затем обезжиренные оболочки подвергались стадиям экстракции и гидролиза. Именно качество проведения этих стадий наибольшим образом влияет на выход экстракта и на содержание SDG в нем. Поэтому прежде чем разработать наиболее эффективный способ проведения экстракции и гидролиза, были проанализированы ранее проведенные исследования в этом направлении [3, 5–9].

В табл. 1 обобщены методики, в которых достигалось наибольшее содержание SDG в экстракте на обезжиренное сырье. Применение систем диоксан – этанол и метанол – вода позволяет достигнуть удовлетворительного содержания SDG в экстракте, но из-за высокой токсичности диоксана и метанола эти методы не достаточно безопасны для реализации.

Сравнение способов получения SDG-содержащего экстракта

Соотношение количеств сырья и экстрагента, г/мл	Условия проведения процесса				Содержание SDG в экстракте в расчете на обезжиренное сырье, мг/г
	Экстракция		Гидролиз		
	Параметры проведения (время, температура)	Экстрагирующий агент	Гидролизующий агент	Параметры проведения (время, температура)	
1 : 8	48 ч, 60°C	Диоксан : 95%-ный этанол (1 : 1)	Водный NaOH, pH = 10	48 ч, 25°C	11,7
1 : 20	3 ч, 60°C	70%-ный водный метанол	Водный NaOH, pH = 10	3 ч, 25°C	12,9
1 : 6	24 ч, 25°C	70%-ный водный этанол	Водный NaOH, pH = 10	4 ч, 50°C	20,0
Экстракция совместно с гидролизом					
1 : 10	NaOH 50%-ный водный этанол, pH = 10			1 ч, 50°C	30
1 : 50	Водный NaOH, pH = 10			1 ч, 25°C	11,8
1 : 4	Водный NaOH, pH = 10			19 ч, 25°C	45,8

Поэтому при выборе экстрагента мы предпочли наиболее экологически безопасный растворитель водный этанол; кроме того, водно-спиртовая система дает возможность избавиться уже на стадии экстракции от нежелательных цианогенных гликозидов, присутствующих в льняном семени. Выбор 50%-ного водного этанола также обосновывается большим содержанием SDG в полученном экстракте по сравнению с использованием 70%-ного этанола. Способы экстракции, в которых в качестве экстрагента используется водная щелочь, также позволяют получать фракции с высоким содержанием SDG, но они требуют либо больших затрат времени, либо большого избытка растворителя по отношению к сырью, что увеличивает продолжительность и энергоемкость процесса на стадии концентрировании экстракта.

Особый интерес, с точки зрения решения проблемы повышения эффективности экстракции биологически активных веществ из растительного сырья, представляют методы с использованием микроволнового излучения. Использование микроволновой энергии дает возможность сократить расход экстрагента, а также продолжительность процесса за счет быстрого нагрева, разрыхления межмолекулярных связей полимеров и соответственно большей доступности компонентов экстрагируемого материала молекулам растворителя [10].

В соответствии с проведенным анализом нами было предложено и апробировано три способа получения SDG-содержащего экстракта:

1) экстракция 50%-ным водным этанолом в течение 15 мин при воздействии микроволно-

вого излучения с мощностью 150 Вт с последующим щелочным гидролизом;

2) экстракция 50%-ным водным этанолом в течение 15 мин при воздействии микроволнового излучения мощностью 150 Вт с совмещенным процессом щелочного гидролиза.

3) экстракция в водной среде в течение 15 мин при воздействии микроволнового излучения мощностью 150 Вт с совмещенным процессом щелочного гидролиза.

Время и мощность микроволнового воздействия также определялись в соответствии с тем, чтобы избежать разложения SDG.

Несмотря на то что SDG достаточно термостабилен при кратковременном воздействии температуры [11], его выход значительно снижается при продолжительном времени проведения микроволновой экстракции из-за процессов каталитической деструкции, имеющих место в растительном матриксе [12].

Результаты проведения экстракции различными методами приведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что наибольший выход экстракта, а также наибольшее содержание в нем SDG достигается при совмещении процессов гидролиза и экстракции водно-этанольной смесью.

При проведении экстракции водным этанолом с последующим гидролизом также получен экстракт с высоким содержанием SDG и удовлетворительным выходом экстрактивных веществ, что делает этот способ приемлемым для использования.

В случае экстракции, совмещенной с гидролизом в водной среде, был получен экстракт с наименьшим содержанием SDG.

Результаты проведения экстракции при использовании микроволнового излучения

Соотношение количеств сырья и экстрагента, г/мл	Условия проведения процесса				Выход экстрактивных веществ на обезжиренное сырье, %	Содержание SDG в экстракте в расчете на обезжиренное сырье, мг/г
	Экстракция		Гидролиз			
	Время проведения опыта, мощность микроволнового излучения	Экстрагирующий агент	Гидролизующий агент	Время проведения опыта, мощность микроволнового излучения		
1 : 10	7,5 мин, 150 Вт	50%-ный водный этанол	Водный NaOH, pH = 10	7,5 мин, 150 Вт	18,6	8,9
Экстракция совместно с гидролизом						
1 : 10	NaOH 50%-ный водный этанол, pH = 10, 15 мин, 150 Вт				20,2	10,2
1 : 10	Водный NaOH, pH = 10, 15 мин, 150 Вт				16,7	7,8

Данные результаты можно объяснить тем, что выход SDG при проведении экстракции, сопровождаемой облучением микроволновой энергией, в большой степени зависит от концентрации этанола в воде. Ранее было показано [13], что наибольший выход SDG в экстракте наблюдается, когда в экстракционной смеси концентрация этанола находится в пределах от 40 до 50%. Это можно объяснить сольватационной способностью и диэлектрическими свойствами растворителя. И этанол, и вода – хорошие экстрагенты для SDG, тогда как вода является еще и отличным абсорбером микроволновой энергии.

Для качественного и количественного анализа полученных экстрактов использовали методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ). ВЭЖХ является дорогостоящим методом, поэтому для многократных и рутинных определений качественного состава экстракта был выбран метод тонкослойной хроматографии. Качественный анализ состава экстракта осуществляли методом ТСХ на пластинах «Kieselgel 60 F254». Для этого был произведен подбор элюирующей системы, которая позволяла бы четко разделять компоненты системы, а также с точностью идентифицировать наличие SDG в смеси (экстракте).

Были подобраны и проанализированы следующие системы:

1. Хлороформ : этанол : вода (6 : 7 : 0,5) – при использовании этой системы имело место нечеткое разделение компонентов системы (дистанция между компонентами системы была недостаточной для их идентификации).

2. Этилацетат : этанол : муравьиная кислота : вода (77 : 13 : 5 : 10) – при использовании

этой системы имело место удовлетворительное разделение компонентов системы, но пятна компонентов были размыты, что не дало возможность их четко идентифицировать.

3. Вода : пропанол-2 : водный аммиак (1 : 8 : 1) – при использовании этой системы наблюдалось четкое разделение компонентов системы, а также при УФ-облучении фиксировали специфическую бриллиантово-синюю флюоресценцию пятна, принадлежащего именно диглюкозиду секоизоларицирезинола, что дало возможность четко идентифицировать данный лигнан.

4. С применением элюирующих систем хлороформ : ацетон : муравьиная кислота (75 : 16,5 : 8,5), хлороформ : метанол (9 : 1), хлороформ : ацетон (65 : 35) разделение компонентов вообще не наблюдалось.

Результаты подбора элюирующей системы и R_f значения для SDG в различных условиях представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Таблица 3

Условия и результаты проведения тонкослойной хроматографии

Элюирующая система	Окраска пятна SDG при УФ-облучении	R_f (SDG)
А. Вода : пропанол-2 : водный аммиак (1 : 8 : 1)	Бриллиантово-синяя с флюоресценцией	0,24
Б. Хлороформ : этанол : вода (6 : 7 : 0,5)	Фиолетовая без флюоресценции	0,23
В. Этилацетат : этанол : муравьиная кислота : вода (77 : 13 : 5 : 10)	Фиолетовая без флюоресценции	0,12

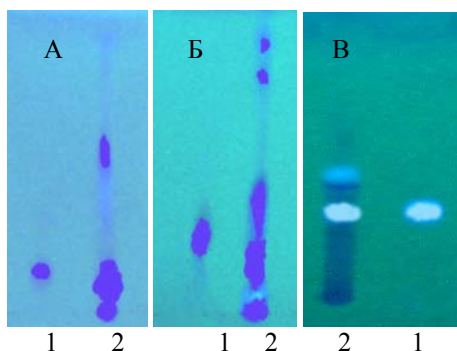


Рис. 2. ТСХ-хроматограммы экстракта и SDG в различных элюирующих системах:

- А – вода : пропанол-2 : водный аммиак (1 : 8 : 1);
 Б – хлороформ : этанол : вода (6 : 7 : 0,5);
 В – этилацетат : этанол : муравьиная кислота : вода (77 : 13 : 5 : 10); 1 – стандарт SDG;
 2 – полученный SDG содержащий экстракт

Закключение. Таким образом, был разработан эффективный способ экологически безопасного получения SDG-содержащего экстракта с высоким содержанием в нем SDG, а также разработана методика для проведения качественного анализа SDG-содержащих экстрактов методом тонкослойной хроматографии.

Литература

1. Зубцов, В. А. Льняное семя, его состав и свойства / В. А. Зубцов, Л. Л. Осипова, Т. И. Лебедева // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. – 2002. – № 2. – С. 14–16.
2. On-line liquid-chromatography-nuclear magnetic resonance spectroscopy-mass spectrometry coupling for the separation and characterization of secoisolariciresinol diglucoside isomers in flaxseed / J. Fritsche [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2002. – Vol. 972. – P. 195–203.
3. HPLC method for analysis of secoisolariciresinol diglucoside in flaxseeds / P. Johnsson [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2000. – Vol. 48. – P. 5216–5219.
4. Flaxseed lignan in decrease prevention and health promotion / Neil D. Westcott [et al.] // Phytochemistry Reviews. – 2003. – Vol. 2. – P. 401–417.
5. A Dry Mechanical Method for Concentrating the Lignan Secoisolariciresinol Diglucoside in Flaxseed / B. Madhusudhan [et al.] // Lebensm.-Wiss. u. – Technol. – 2000. – Vol. 33. – P. 268–275.
6. Process for producing sdg and foods and drinks containing the same pat. US 20050158435A1 A23P 1/00 // Keiichi Abe, Taeko Iino, Wataru Fujii, Yoshinide Suwa; assignee Suntory Limited, Osaka (JP). – Appl. № 10/507,127; filed 11.03.2003; pub. date 27.07.2005.
7. Process for extracting lignans from flaxseed US 005705618A C07G 1/00, C08L 97/00 / Neil D. Westcott, Alister D. Muir; assignee Agriculture and Agri-Food Canada, Ottawa, Canada – Appl. № 415,050; filed 31.03.1995; pub. date 06.01.1998.
8. High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction / C. Eliasson [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2003. – Vol. 1012. – P. 151–159.
9. Dietary secoisolariciresinol diglucoside and its oligomers with 3-hydroxy-3-methyl glutaric acid decrease vitamin E levels in rats / J. Frank [et al.] // British Journal of Nutrition. – 2004. – Vol. 92. – P. 169–176.
10. Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs / A. Egizabal [et al.] // Analyst. – 1998. – Vol. 123. – P. 1679–1684.
11. Westcott, Neil D. Quantitation of the lignan secoisolariciresinol diglucoside in baked goods containing flax seed or flax meal / Neil D. Westcott, Alister D. Muir // J. Agric. Food Chem. – 2000. – Vol. 48. – P. 4048–4052.
12. Letellier, M. Microwave-assisted extraction of organic compounds / M. Letellier, H Budzinski // Analyst – 1999. – Vol. 27. – P. 259–271.
13. Microwave-assisted extraction of the main phenolic compounds in flaxseed / V. Beejmohun [et al.] // Phytochem. Anal. – 2004. – Vol. 92. – P. 169–176.

А. И. Юсевич, доцент; Е. И. Грушова, доцент; М. А. Тимошкина, магистрант;
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

УТИЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ: АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

The scientific and technical literature along with refineries technological structure has been analyzed from the heavy petroleum residue utilization viewpoint. It has been determined that the necessity of reduction of high-viscosity sour ash-rich residual fuel oil output exists. The combination of thermal decomposition, hydrogenolysis, and gasification of heavy residues has been shown to be proposed to solve the above problem. The visbreaking process upgrading expediency has been proved from the point of view of Belarusian refineries technological structure. The heavy oil fraction thermolysis intensification has been shown to be possible due to the use of activating additives of chemical compounds.

Введение. Значительная часть добываемых природных материалов при последующей переработке попадает в отходы производства. Утилизация отходов и побочных продуктов производства обеспечивает прямую экономию затрат на прирост первичных сырьевых ресурсов, расширение возможности экспорта (уменьшение импорта) природного сырья.

Особенностью современной нефтеперерабатывающей промышленности является тенденция к углублению переработки нефти, что объясняется ограниченностью ее запасов, а также ужесточением экологических требований к нефтепродуктам. Увеличение глубины переработки нефти с целью получения дополнительного количества светлых фракций по сравнению с потенциалом достигается введением в схему нефтеперерабатывающего завода вторичных процессов переработки тяжелых нефтяных фракций (термокрекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг и др.). Указанные процессы внедрены и активно эксплуатируются на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) Республики Беларусь. Однако сохраняется проблема утилизации наиболее тяжелых продуктов (гудрон, тяжелые каталитические газойли и т. д.), остающихся после первичных и вторичных процессов. Традиционная их переработка в котельное топливо стремительно теряет свою актуальность из-за повсеместной газификации энергетических установок. Другой относительно крупный потребитель тяжелых нефтяных остатков – битумное производство – характеризуется сезонным режимом работы, что также не позволяет в достаточной мере решить обозначенную проблему.

В связи с вышесказанным увеличение эффективности переработки тяжелых нефтяных остатков в светлые нефтепродукты и сырье основного органического и нефтехимического синтеза является весьма актуальной задачей для Республики Беларусь и других стран-производителей и потребителей нефтепродуктов.

Основная часть. Современный нефтеперерабатывающий завод представляет собой сложную химико-технологическую систему, замк-

нутую по потокам массы и энергии. Помимо установок первичной переработки нефти (атмосферная, вакуумная, атмосферно-вакуумная трубчатка) в состав НПЗ входят установки, реализующие процессы вторичной переработки прямогонных нефтепродуктов. Среди вторичных процессов выделяют [1]: 1) процессы, углубляющие переработку нефти, и 2) процессы, обеспечивающие или повышающие качество нефтепродуктов. К первой группе относятся гидрокрекинг, каталитический крекинг, термокрекинг и др., позволяющие за счет деструктивного преобразования тяжелого сырья получать более легкие углеводородные фракции, а также процессы производства нефтебитумов, масел, парафинов и т. п., сокращающие выработку топочных мазутов. Вторую группу составляют процессы изомеризации и каталитического риформинга бензиновых фракций, гидроочистки моторных топлив, процессы алкилирования, производства оксигенатов, гидрооблагораживания термогазойлей и котельных топлив и др., определяющие качество товарных продуктов. Некоторые процессы, например каталитический крекинг или гидрокрекинг, наряду с углублением переработки сырья обеспечивают и высокое качество продукции, в данном случае бензинов или дизтоплив. Доля вторичных процессов в технологической структуре НПЗ (определяемая как отношение суммарной мощности этих процессов к количеству перерабатываемой нефти) является важным интегральным показателем, характеризующим как достигнутую глубину переработки сырья, так и качество нефтепродуктов, т. е. отражает уровень развития предприятия.

В зависимости от ассортимента выпускаемой продукции, который определяется набором технологических установок, находящихся в эксплуатации, различают нефтеперерабатывающие предприятия топливного, топливно-масляного, топливно-нефтехимического и топливно-масляно-нефтехимического профиля. Например, из двух нефтеперерабатывающих заводов, функционирующих на территории Республики Беларусь, Новополоцкое ОАО «Нафтан»

относится к топливно-масляно-нефтехимическому профилю, в то время как ОАО «Мозырский НПЗ» до недавнего времени имел узкоспециализированный топливный профиль. Однако с вводом в эксплуатацию установки выделения ароматических углеводородов и запланированным строительством комплекса по производству параксилола МНПЗ значительно усиливает свою нефтехимическую составляющую.

Уровень развития предприятия и его товарная специализация напрямую определяют номенклатуру, качество и количество отходов нефтепереработки. Значительная доля всей массы отходов приходится на так называемые тяжелые нефтяные остатки – это, как правило, нефтепродукты, которые не находят более квалифицированного применения, чем использование в качестве компонента котельного топлива либо сырья для его производства. В зависимости от оснащенности НПЗ вторичными процессами в качестве тяжелых остатков могут выступать мазут (остаточная фракция атмосферной перегонки нефти), гудрон (кубовый продукт вакуумной перегонки мазута), тяжелый газойль каткрекинга. При наличии в структуре завода масляного производства к нефтяным остаткам могут быть отнесены также асфальт, образующийся при деасфальтизации гудрона, и экстракты селективной очистки масляных фракций. В случае если НПЗ не располагает процессами для специализированной переработки указанных тяжелых продуктов, они утилизируются как компоненты котельного топлива.

Наличие в номенклатуре товарной продукции топочного мазута, полностью или частично состоящего из остатка атмосферной перегонки нефти, свидетельствует о низком уровне развития предприятия, слабом использовании потенциала перерабатываемого сырья. Считается [2], что прямгонный мазут, содержащий ценные газойлевые фракции, гораздо выгоднее перерабатывать на самом предприятии с получением дорогостоящих моторных топлив и смазочных масел. Такой подход особенно актуален в связи с тем, что доля тяжелых нефтей в мировой нефтепереработке постоянно возрастает. Следует отметить, что белорусские НПЗ располагают процессами, позволяющими рационально использовать потенциал вакуумных дистиллятов: на ОАО «Мозырский НПЗ» функционирует установка каталитического крекинга, на ОАО «Нафтан» – установка гидрокрекинга и производство смазочных масел.

Задача утилизации тяжелых нефтепродуктов имеет несколько решений (см. рисунок).

Гудрон, асфальт, экстракты очистки масел являются хорошим сырьем для производства окисленных и компаундированных битумов, используемых в строительстве дорог, зданий и сооружений. Поэтому большинство НПЗ имеют в своем составе битумные установки. Однако сезонный спрос на битумы (в странах с

устойчивым снежным покровом в зимний период), а также образование гудронов в количествах, превышающих потребность в них как в сырье для битумного производства, не позволяют решить проблему утилизации нефтяных остатков только этим путем. Поэтому параллельно организуют их переработку термодеструктивными методами.

Существуют два подхода к проведению процесса термодеструкции тяжелого нефтяного сырья:

- глубокое разложение с максимальным выходом газов и дистиллятных фракций и минимальным выходом крекинг-остатка; в предельном случае это процессы коксования, максимально повышающие глубину переработки нефти;

- неглубокое разложение с целью получения котельного топлива пониженной вязкости без применения дистиллятных разбавителей; этим процессом является висбрекинг, который частично способствует углублению переработки нефти.

Из всех разновидностей процесса коксования [3] наибольшее распространение в промышленности получило замедленное коксование в необогреваемых камерах. С технологической точки зрения это наиболее простой и дешевый путь практически безостаточной переработки тяжелого сырья. Помимо газа, дистиллятных фракций и тяжелого газойля, являющихся ценным сырьем производства моторных топлив, продуктом данного процесса является крупнокусковой кокс, который в зависимости от качества может находить различное применение. Высококачественный малосернистый, малозольный игольчатый кокс, получаемый из смол пиролиза, каталитических газойлей и некоторых крекинг-остатков, находит применение в металлургии как восстановитель и материал электродов. Основная же масса кокса – так называемый губчатый кокс, вырабатываемый из атмосферных и вакуумных остатков с различными характеристиками, тяжелых нефтей, сланцевых смол и т. д., – не подходит для этих целей. Поэтому строительство и эксплуатация установок замедленного коксования (УЗК) экономически целесообразна, если налажена система сбыта кокса в качестве топлива для цементных печей, ТЭЦ, как это сделано, например, в США [2]. Следует отметить, что на ОАО «Нафтан» запланировано строительство установки замедленного коксования нефтяных остатков, поэтому предприятию так или иначе придется решать проблему сбыта кокса.

Висбрекинг, как способ переработки тяжелых нефтяных остатков, распространен в европейских странах, где традиционно применение топочных мазутов в теплоэнергетике. Типичное сырье висбрекинга – вакуумные гудроны – подвергаются однократному термическому крекингу в относительно мягких условиях [4].

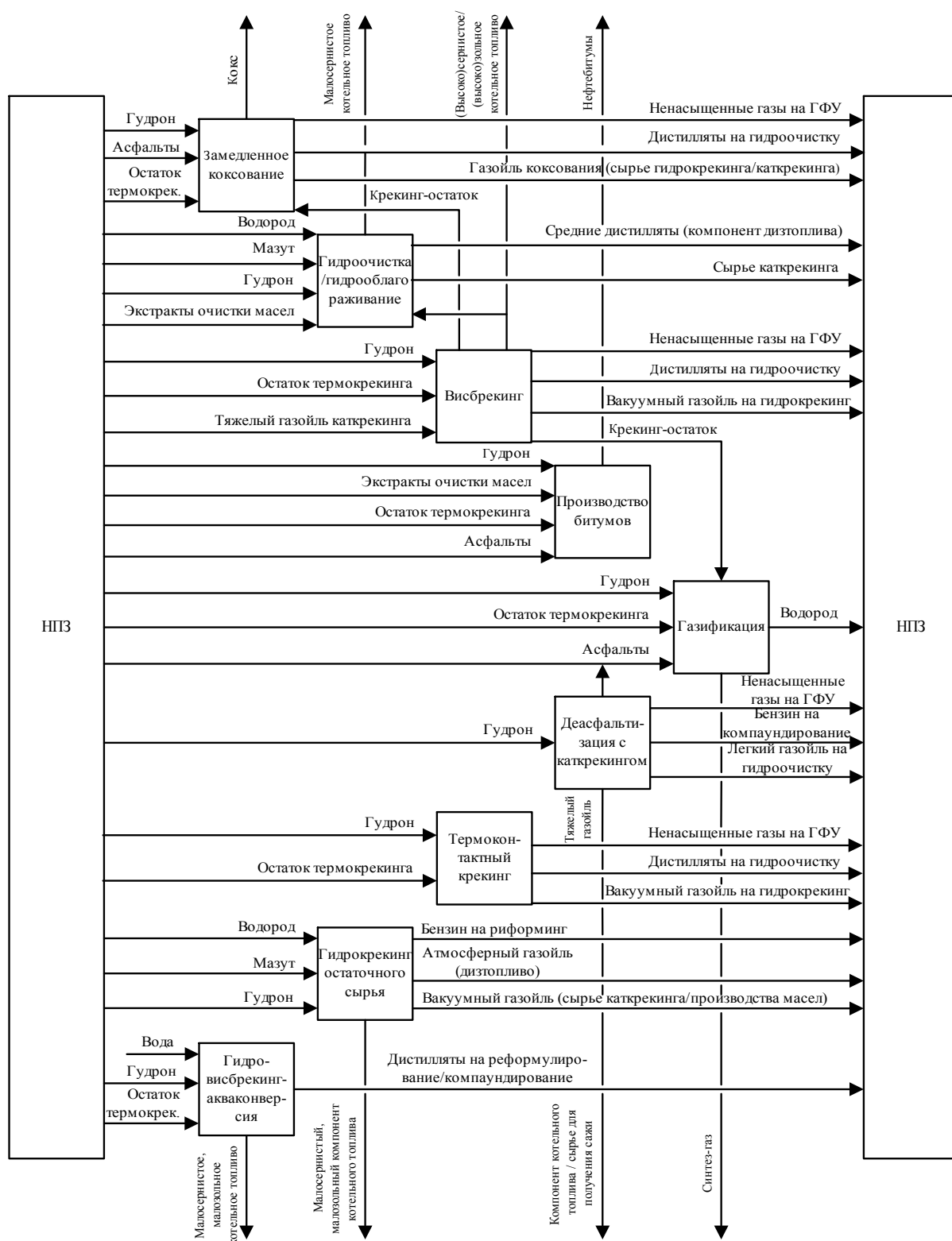


Рисунок. Альтернативные схемы переработки тяжелых нефтяных остатков

Такой режим процесса способствует максимальному выходу (до 93% на сырье) так называемого висбрекинг-мазута, в котором присутствуют все жидкие фракции, кроме бензиновых. Побочными легкими продуктами являются газы и бензиновые фракции, но их выход не превышает 8% мас. Висбрекинг-мазут реали-

зуется как жидкое котельное топливо, однако в последнее время наметилась тенденция к переработке его на самой установке висбрекинга [3, 5] с целью выделения вакуумного газойля – ценного сырья для процессов гидрокрекинга и каткрекинга. Так, на Новополюцком НПЗ предусмотрен ввод в эксплуатацию вакуумного

блока на установке висбрекинга, что также должно положительно повлиять и на технико-экономические показатели работы УЗК, расположенной следующей в технологической цепочке переработки нефтяных остатков. В этой связи становятся актуальными разработки, направленные на увеличение выхода дистиллятных фракций в процессе висбрекинга.

В настоящее время в мировой практике нефтедобычи все более проявляется тенденция утяжеления добываемых нефтей и увеличения содержания в них сернистых соединений при снижении потребности в котельных топливах. Поскольку выбор технологий переработки нефти и вторичного сырья определяется преимущественно требованиями к качеству нефтепродуктов и законодательными актами по охране окружающей среды, все более важную роль в развитии НПЗ играют процессы гидрогенизационной переработки нефтяных остатков и тяжелых газойлей [6]. Прогнозируется сокращение рынков высокосернистого котельного топлива в Западной Европе, Азии и других регионах мира.

Поставленные перед необходимостью облагораживать нефтяные остатки и тяжелые газойли ведущие нефтяные фирмы переходят от технологии термодеструкции на технологию гидропереработки остатков, в особенности на вновь строящихся НПЗ и в регионах, где затруднен сбыт нефтяного кокса.

Наибольшее распространение в мировой практике нашли следующие процессы гидрореформулирования нефтяных остаточных продуктов:

1. Гидроочистки RCD Unionfining (UOP LLC), RDS/VRDS/OCR (Chevron Lummus Global LLC), Hyvahl (Axens) [7, 8]. Процессы предназначены для уменьшения содержания серы, азота, асфальтенов, соединений металлов и снижения коксуемости остаточного сырья с целью получения качественного котельного топлива или для дальнейшей переработки на гидрокрекинге, коксовании, каталитическом крекинге.

2. Гидровисбрекинг-акваконверсия [9, 10]. Данная технология, разработанная компаниями Intever SA и UOP, позволяет получать водород из воды в условиях висбрекинга за счет ввода в сырье вместе с водой (паром) композиции из двух катализаторов на основе неблагородных металлов. В процессе акваконверсии обеспечивается значительно большее снижение вязкости наиболее тяжелых компонентов котельных топлив при более высокой конверсии сырья.

3. Гидрокрекинги (HC)₃ (Hydrocarbon Technologies), LC-Fining (Chevron Lummus Global LLC), H-Oil (IFP) [7, 11]. Предназначены для каталитического гидрокрекинга и обессеривания остаточного сырья в реакторах со взвешен-

ным катализатором с получением высококачественных дистиллятов и облагороженного малосернистого котельного топлива.

Несмотря на очевидные достоинства гидрогенизационной переработки нефтяных остатков, широкое ее внедрение сдерживается сложностью и громоздкостью реакторных устройств, а также сложностью управления технологическим процессом, так как это не способствует его надежности. Кроме того, чрезвычайно велико потребление молекулярного водорода, что обуславливает необходимость параллельного ввода в эксплуатацию дополнительных мощностей по его производству. Это, в свою очередь, негативно сказывается на экономике процессов и ставит проблему утилизации оксидов углерода.

Упомянутые проблемы гидрогенизационных процессов сохраняют актуальность термодеструктивных процессов и выводят на передний план такой способ утилизации тяжелого нефтяного сырья, как газификация [12].

Газификация нефтяных остатков – это способ получения синтез-газа, применяемого для производства аммиака, метанола и оксоспиртов. Типичными представителями газификационных технологий являются SGP (Shell Gasification Process), GE (Texaco Gasification Process) [7]. Самые тяжелые остаточные углеводородные фракции с высоким содержанием серы и металлов могут быть превращены в чистый синтез-газ и ценные оксиды металлов. Образующиеся при этом соединения серы могут быть легко выделены обычными способами и превращены в элементарную серу или серную кислоту.

В последнее время газификацию используют также для восполнения дефицита водорода в других процессах нефтепереработки. Кроме того, возможно применение газификации для утилизации остатков деасфальтизации, висбрекинга и т. п. [12].

Проводя анализ существующих способов утилизации остаточных нефтепродуктов, нельзя не упомянуть разработки по использованию гудронов, асфальтитов в качестве связующих, пластификаторов, сырья для получения углеродных адсорбентов, ионитов и каталитических систем на их основе. Наиболее содержательно эти вопросы освещены в монографии [13]. Однако следует отметить, что экономически более выгодной на сегодняшний день считается переработка тяжелых нефтяных остатков с максимальным возвратом получаемых продуктов в производство моторных топлив и масел [14].

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что в настоящее время в мировой нефтепереработке нет недостатка в технических решениях по переработке тяжелых высокосернистых нефтяных остатков, однако большинство из этих решений требует значительных капи-

тальных вложений. Поэтому усилия многих исследователей сегодня направлены на поиск методов, позволяющих повысить эффективность процессов, уже находящихся в широкой эксплуатации, таких как коксование и висбрекинг.

Для интенсификации процессов термодеструкции нефтяное сырье подвергают активации, используя арсенал физических и химических методов. Так, использование различных химических добавок позволяет учитывать особенности сырья с точки зрения межмолекулярных взаимодействий и тем самым влиять на скорость и направленность химических превращений в системе.

В патенте [15] предлагается осуществлять процесс висбрекинга тяжелых нефтей и нефтяных остатков в присутствии инициатора радикальных реакций (2,2'-азо-бис-изобутиронитрила или пероксида бензоила) и вещества-переносчика цепи (четырёххлористого углерода или меркаптанов). Инициатор реагирует с переносчиком цепи с образованием свободных радикалов, которые конкурируют с высокомолекулярными углеводородами в реакциях полимеризации и конденсации и тем самым подавляют коксообразование.

В [16] предлагается способ ускорения термической конверсии тяжелого нефтяного сырья в процессах висбрекинга, коксования, термокрекинга без добавок доноров водорода за счет применения поли(метиленоксибензола) или поли(метиленоксинафталина) в качестве инициаторов свободно-радикальных превращений.

В работе [17] показано, что добавление в сырье висбрекинга от 2 до 5% ароматизированной фракции 270–420°C каталитического крекинга ингибирует коксообразование.

Исследована возможность интенсификации висбрекинга введением в сырьевую смесь в качестве промоторов углеводородов ряда нафталина, органосилоксанов, концентрата сернисто-щелочных стоков и водной эмульсии мазута с поверхностно-активными присадками. Установлено, что добавление этих веществ в небольших количествах от 0,2 до 3% (мас.) приводит к заметному снижению коксообразования и увеличению выхода бензиновой фракции до 17% (мас.) на сырье [17].

С целью снижения накопления коксообразных веществ, снижения вязкости и повышения стабильности продуктов висбрекинга используют добавки полярных соединений (например, ацетона) в количестве 0,001–0,05% [0].

В работе [19] исследовано влияние кислородсодержащих промоторов на выход продуктов висбрекинга гудрона. В результате выход бензиновой фракции увеличился на 8% (мас.), выход газа уменьшился на 7,7% (мас.), а вязкость остатка снизилась в два раза по сравнению с непромотируемым висбрекингом.

Добавка доноров водорода типа тетралина дает возможность увеличить выход бензиновой фракции и снизить коксообразование [20]. Термокрекинг нефтяных остатков в присутствии горючих сланцев и сланцевых смол позволяет эффективно выводить кокс из реакторного блока и достигать высокой степени превращения мазута в светлые дистилляты [21].

Выводы. Наряду с развитием гидрогенизационных способов переработки тяжелых нефтяных остатков в современной нефтепереработке сохраняют актуальность и термодеструктивные процессы: термокрекинг, висбрекинг, коксование. Использование в таких процессах добавок химических соединений, выполняющих функции окислителей/восстановителей, инициаторов/ингибиторов свободно-радикальных процессов, компенсаторов парамагнитных центров, регуляторов фазовых переходов в дисперсной системе и т. п., позволяет оказывать существенное влияние на режим и результаты термодеструктивной переработки нефтяного сырья, приводя к увеличению выхода светлых дистиллятов и вакуумных газойлей и снижению коксообразования. При этом для внедрения удачных промотирующих композиций в промышленность не требуется существенного изменения технологической схемы и конструкции оборудования.

Поэтому исследования, направленные на разработку эффективных способов химической активации процессов переработки тяжелых нефтяных остатков, являются весьма перспективными.

Литература

1. Likhterova, N. M. Trends in Development of Exhaustive Refining of Crude Oil in Russia / N. M. Likhterova // Chemistry & Technology of Fuels & Oils. – 2004. – Vol. 40, № 3. – P. 121–127.
2. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В. Е. Сомов [и др.]. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – 292 с.
3. Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 2. – С. 73–93.
4. Пивоварова, Н. А. Висбрекинг нефтяного сырья / Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский. – М.: Техника, 2002. – 63 с.
5. Гареев, Р. Г. Висбрекинг: теория и практика / Р. Г. Гареев // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 5. – С. 3–7.
6. Свейти, Т. Е. Тенденции в развитии нефтеперерабатывающей промышленности: состояние и перспективы / Т. Е. Свейти // Нефтегазовые технологии. – 2006. – № 1. – С. 59–66.
7. Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 3. – С. 63–93.
8. Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 4. – С. 61–91.

9. Kane, L. Process extends visbreaking / L. Kane, S. Romanow-Garcia, D. Nakamura // *Hydrocarbon Processing*. – 1998. – Vol. 77, № 4. – P. 36–38.
10. Kane, L. Thermal conversion refinery process / L. Kane, S. Romanow-Garcia, D. Nakamura // *Hydrocarbon Processing*. – 1997. – Vol. 76, № 12. – P. 36–39.
11. Jackson, K. M. HPIN Construction / K. M. Jackson // *Hydrocarbon Processing*. – 2006. – Vol. 85, № 3. – P. 33–38.
12. Zuideveld, P. New methods upgrade refinery residuals into lighter products / P. Zuideveld, J. Wolff // *Hydrocarbon Processing*. – 2006. – Vol. 85, № 2. – P. 73–79.
13. Поконова, Ю. В. Использование нефтяных остатков / Ю. В. Поконова, Дж. Г. Спейт. – СПб.: ИК Синтез, 1992. – 291 с.
14. Хендерсон, Р. Модификация НПЗ для переработки нетрадиционных тяжелых нефтей / Р. Хендерсон, М. Родвел, А. Харджи // *Нефтегазовые технологии*. – 2006. – № 1. – С. 67–73.
15. Patent US 4298455. C 10 G 9/00. Huang Wann-Sheng Viscosity reduction process. Filed 31.12.79, Published 03.11.81.
16. Patent US 5006223. C 10 G 9/00. Wiehe Irwin A., Gorbaty Martin L., Olmstead William N. Addition of radical initiators to resid conversion processes. Filed 29.09.89, Published 09.04.91.
17. Углубление переработки нефтяного сырья: висбрекинг остатков / А. А. Абросимов [и др.] // *Химия и технология топлив и масел*. – 1998. – № 2. – С. 47–49.
18. Способ переработки остаточных нефтепродуктов: пат. 1587911 РФ, МПК⁵ 5 C 10 G 9/14 / С. Н. Хаджиев [и др.]; заявитель ГрозНИИ; заявл. 23.06.93; опубл. 30.10.94 // *Бюл. / Комитет РФ по патентам и товарным знакам*. – 1994. – № 20. – С. 15.
19. Влияние промоторов на процесс висбрекинга / Н. Н. Белов [и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1989. – № 12. – С. 6–8.
20. Change in the composition and properties of the vacuum residues as a result of visbreaking / V. Fainberg [et al.] // *Fuel Sci. and Technol. Int.* – 1996. – V. 14, № 6. – P. 839–866.
21. Горлов, С. Е. Термохимическая переработка тяжелых нефтяных остатков в смеси с горючими сланцами / С. Е. Горлов // *Химия твердого топлива*. – 2002. – № 6. – С. 39–47.

Е. И. Грушова, доцент; А. И. Юсевич, доцент;
М. А. Тимошкина, магистрант; А. О. Шруббок, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАТИВНЫХ СТРУКТУР НЕФТИ И БИТУМА

Kinematic viscosity, viscous flow activation energy, relative aggregation degree of n-heptane petroleum and bitumen malthenes solutions have been determined in the temperature range of 25–45°C. Bitumen malthenes have been ascertained to form solutions with higher aggregation degree in comparisons with petroleum malthenes. That can be due to changes of intensity of particles interactions, higher average bitumen malthenes weight, and different malthenes associates structure. The presented research method can be used for regulation of petroleum systems group components aggregation degree.

Введение. Для многокомпонентных нефтяных систем характерно взаимодействие отдельных молекул и целых агрегатов молекул. В результате происходит формирование надмолекулярных структур различных типов. Систематическое изучение механизма ассоциации и структурообразования в нефтях, продуктах нефтепереработки позволит судить о природе связей, возникающих между компонентами, а целенаправленное разрушение ассоциатов может привести к изменению реологических свойств нефтепродуктов в нужном направлении, к увеличению выхода светлых дистиллятов в процессе ректификации. Кроме того, при получении из нефтяного сырья связующих и технического углерода также важно знать особенности структурной организации нефтяных систем, поскольку от этого во многом зависит качество продукта.

В настоящее время для оценки группового химического состава нефтей, нефтяных остатков проводится их разделение на три достаточно узкие фракции [1]: мальтены – вещества, растворимые индивидуальными алканами C_5 – C_7 и их смесями; асфальтены – соединения, которые не растворяются в алканах C_5 – C_7 , но растворяются в бензоле или толуоле; карбоиды, не растворимые в перечисленных выше растворителях. Поэтому осаждением низкомолекулярными алканами можно получить фракцию, состоящую в основном из асфальтенов и карбоидов и представляющую собой твердый порошкообразный продукт, в котором может присутствовать до 30% мас. мальтеновой фракции [1].

Как известно [2–5], нефть и тяжелые нефтяные остатки представляют собой коллоидные системы, дисперсной фазой в которых являются частицы асфальтенов, окруженные сольватным слоем из смолистых веществ и полициклических ароматических соединений, т. е. мальтенов. Такие частицы называют сложными структурными единицами (ССЕ). ССЕ представляют собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию в данных условиях. Размеры частиц нефтяных дисперсных систем различны, т. е. системы являются полидисперсными. Рентгеновскими исследованиями

установлено, что в нефти присутствуют частицы размером от 2,3 до 12 нм [6].

Наиболее склонны к образованию ассоциатов асфальтены и смолы. На их склонность к ассоциированию оказывает существенное влияние содержание в них ароматизированных фрагментов. Наименее ассоциированные смолы преимущественно находятся в диспергированном состоянии в дисперсной среде, а более ароматизированные, имеющие и более высокие значения молекулярных масс, концентрируются в сольватном слое структурных единиц с ядром, состоящим из ассоциатов асфальтенов. При избыточном содержании асфальтенов и малой растворяющей способности дисперсионной среды, они составляют дисперсную фазу, а при низком содержании асфальтенов нефтяные остатки приближаются к истинным растворам (содержание асфальтенов 0,006–0,6%). Схематично строение ССЕ представлено на рисунке [6].

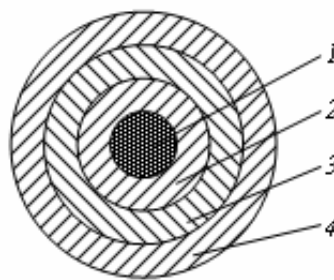


Рисунок. Схема структурной единицы:

- 1 – ядро (дисперсная фаза);
- 2 – сольватная оболочка;
- 3 – переходная зона;
- 4 – дисперсионная среда

Дисперсная структура из нефтяного сырья может быть получена при низких и высоких температурах и по способу получения нефтяные дисперсные структуры делятся [4]:

- на образованные в результате фазовых переходов (физические переходы);
- сформированные при фазовых превращениях, связанных с химическими изменениями состава компонентов.

Независимо от способа получения нефтяных дисперсных структур они состоят из дисперсных частиц, обладающих высокой поверхностью и имеющих различную степень симметрии. Такие системы термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние, что достигается при увеличении радиуса ядер частиц и уменьшении удельной их поверхности. Все это будет способствовать фазовому расслоению системы. По-видимому, для товарных топлив, а также сырья для термических и термокаталитических процессов неустойчивость ССЕ – это нежелательное явление, в то время как для процессов деасфальтизации – наоборот. Таким образом, важное практическое значение имеет возможность регулирования устойчивости ССЕ в зависимости от назначения нефтепродукта.

Поскольку устойчивость ССЕ как коллоидных частиц в значительной степени определяется структурой сольватных оболочек, представляется целесообразным исследовать влияние процессов переработки нефти на структурную организацию мальтенов.

Основная часть. Для оценки влияния окислителя на ассоциативное состояние мальтеновой фракции нефти исследовали структуру мальтенов, выделенных из нефти и битума, полученного окислением остатка от перегонки нефти на ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк). Изучали зависимость вязкостных свойств растворов мальтенов в гептане от их концентрации и температуры. Кинематическую вязкость определяли при 25, 30 и 40°C с помощью стек-

лянных капиллярных вискозиметров ВПЖ-4. Расхождение между измеренными значениями вязкости в параллельных опытах не превышало 0,3%. Результаты измерений представлены в таблице.

С целью изучения воздействия технологического процесса на структурное состояние мальтенов нефти в рамках теории Эйринга [2] были определены значения энергии Гиббса активации вязкого течения в интервале температур 30–40°C [7]:

$$\Delta G_v^{\#} = RT \left(1 - \frac{Tdv}{vdT} \right),$$

где v – кинематическая вязкость, м²/с; T – температура, К.

Как видно из таблицы, для исследуемых растворов энергия активации вязкого течения составляет около 8–10 кДж/моль, что соответствует энергии дисперсионного взаимодействия структурных образований. Однако значения $\Delta G_v^{\#}$ для растворов мальтенов, выделенных из битума, несколько выше, чем для аналогичного компонента нефти.

Постепенное увеличение кинематической вязкости, энергии активации вязкого течения с ростом концентрации мальтенов в гептане в интервале исследуемых температур свидетельствует, согласно [1], о ступенчатой агрегации молекулярных структур (частиц).

Для оценки ассоциативного состояния мальтенов нефти и битума были определены относительные средние степени ассоциации частиц мальтенов.

Таблица

Вязкость и структурные характеристики растворов мальтенов в гептане

Содержание мальте- нов, % мас.	$v, \times 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$			$\Delta G_v^\#$, кДж/моль (30–40°C)	f_i/f_0	
	25°C	30°C	40°C		30°C	40°C
Мальтены нефти						
1,0	–	0,584	0,546	7,81	1,0	1,0
4,56	0,650	0,627	0,568	8,0	1,0	1,0
5,70	0,661	0,630	0,583	8,65	1,3	1,3
7,12	0,668	0,641	0,585	9,83	2,1	2,1
8,90	0,686	0,646	0,588	9,96	2,2	2,2
Мальтены битума						
1,0	–	0,578	0,537	6,49	1,0	1,0
2,15	0,609	0,588	0,545	8,56	2,2	2,1
2,69	0,623	0,595	0,549	8,69	2,3	2,3
3,36	0,642	0,609	0,561	8,88	2,4	2,3
4,20	0,675	0,643	0,578	9,05	2,5	2,5

Согласно [8], для определения средней степени ассоциации растворов можно использовать уравнение

$$f = \frac{N_A h}{vM} \exp\left(\frac{\Delta G_v^\#}{RT}\right);$$

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2,$$

где N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; M_1, M_2, x_1, x_2 – молекулярные массы и мольные доли компонентов раствора. Поэтому относительную степень ассоциации растворов определяли по формуле

$$\frac{f_i}{f_0} = \frac{v_0}{v_i} \exp\left(\frac{\Delta G_{v_i}^\# - \Delta G_{v_0}^\#}{RT}\right),$$

где v_0 – кинематическая вязкость растворов мальтенов концентрации 0,01 мас. ч.; v_i – кинематическая вязкость растворов мальтенов исследуемых концентраций; $\Delta G_{v_0}^\#, \Delta G_{v_i}^\#$ – свободная энергия активации вязкого течения растворов мальтенов концентрации 0,01 мас. ч. и исследуемых концентраций соответственно. Кинематическую вязкость v_0 для исследуемых систем определяли методом экстраполяции зависимости v_i от концентрации мальтенов в растворе на концентрацию 1% мас.

Рассчитанные значения относительной степени ассоциации при 30 и 40°C представлены в таблице. Как видно, с ростом температуры в исследованном диапазоне относительное число частиц в ассоциате практически не изменяется. Однако увеличение концентрации мальтенов в растворе сопровождается ростом числа частиц в ассоциате. Сравнение относительного числа частиц в ассоциатах для растворов мальтенов различных нефтяных систем показывает, что одинаковым значениям f_i/f_0 соответствуют различные концентрации мальтенов. Например, значение $f_i/f_0 = 2,1$ при 40°C для мальтенов нефти достигается при концентрации раствора 7,12% мас., а для мальтенов битума – при концентрации 2,15% мас. Это может быть обусловлено как некоторым усилением взаимодействий в ассоциатах, образованных мальтенами битума, так и образованием частиц более высокой молекулярной массы при окислении гудрона.

Заключение. Методологический подход, использованный в данной работе при изучении агрегации мальтенов нефти и битума, позволяет на качественном уровне оценить воздействие технологического процесса на структуру отдельных групповых компонентов нефтяных систем. Накопление и систематизация результатов таких исследований могут быть полезны при выборе эффективных методов и оптимальных условий переработки тяжелых нефтяных фракций, в том числе и при выборе активирующих добавок, повышающих или снижающих агрегативную устойчивость нефтяных дисперсных систем в процессе их переработки и хранения.

Литература

1. Мухаметзянов, И. З. Вискозиметрические исследования агрегации надмолекулярных образований нефтяных остатков в процессе термолитиза / И. З. Мухаметзянов // Коллоид. журн. – 1991. – Т. 53, № 5. – С. 538–543.
2. Гилязетдинов, Л. П. Определение параметров темных частиц дисперсной фазы / Л. П. Гилязетдинов, М. Аль-Джомма // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27–29.
3. Абдульманов, Р. Г. Агрегативная устойчивость тяжелого дистиллятного сырья в присутствии активирующих добавок / Р. Г. Абдульманов // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 1. – С. 28–29.
4. Сюняев, З. И. Физико-химическая механика дисперсных систем / З. И. Сюняев. – М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1981. – 90 с.
5. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. С. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
6. Химия нефти: руководство к лабораторным занятиям / И. Н. Дияров [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
7. Глесстон, С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глесстон, К. Лейдер, Г. Эйринг. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 583 с.
8. Грушова, Е. И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции / Е. И. Грушова, А. И. Юсевич. – Минск: БГТУ, 2006. – 172 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ДЕПАРАФИНИЗАЦИЮ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

The study aimed in the deparaffination process technology upgrading has been carried out. The influence of new additives-modifiers being used in the cold deparaffination process, on properties of deparaffination raffinates and recovered gatches has been investigated. The advantages of the researched additives in comparison with known reagents have been shown. It has been found out that it is possible to improve the properties of both deparaffination product and paraffin concentrate (gatch, petrolatum) by the selection of chemical nature and quantity of the modifier.

Введение. Эффективность использования различных двигателей, машин и механизмов зависит не только от их конструктивных особенностей, но и от качества смазочных материалов, которые обеспечивают их надежную и продолжительную работу. Поэтому использование инновационных технологий на любом этапе многостадийного производства базовой основы минеральных масел имеет важное значение, так как это предполагает получение продукции высокого качества, увеличение производительности установок.

К числу наиболее сложных, трудоемких и дорогостоящих процессов в схеме современного маслоблока относится депарафинизация рафинатов, заключающаяся в удалении парафинов нормального строения из базовых масел с целью понижения их температуры застывания. На долю процесса депарафинизации в себестоимости масел приходится свыше 40% [1]. В связи с этим повышение выхода депарафинированного масла, скорости фильтрования суспензии твердых углеводородов, получение гачей или петролатума с низким содержанием масла могут улучшить технико-экономические показатели стадии депарафинизации.

Чаще всего депарафинизацию осуществляют путем охлаждения растворов масляных рафинатов в кетоне или смеси кетона с толуолом. Это позволяет, изменяя в широких пределах соотношение растворителей, применять их для депарафинизации самого различного сырья в самых различных температурных условиях.

В заводской практике в качестве растворителей применяют смеси ацетона или метилэтилкетона (МЭК) с бензолом и толуолом, содержащим от 25 до 50% кетона [1]. Соотношение между растворителем и маслом колеблется от 3 : 1 до 5 : 1.

Считают, что применение вместо ацетона МЭК обуславливает следующие преимущества:

- выход масла возрастает на 2–2,5%, снижается температурный эффект депарафинизации до 1–6°C;
- снижаются энергозатраты;
- увеличивается диапазон оптимальной концентрации кетона в растворителе, что делает процесс более гибким;

– снижаются потери растворителя.

В указанных условиях легко кристаллизуются парафиновые углеводороды, которые далее отделяют фильтрованием.

Опыт работы промышленных установок депарафинизации позволил выявить оптимальные растворители для этого процесса, их расход, порядок ввода в процесс, технологические схемы процесса, аппараты и т. д. [2]. Однако особый интерес и исследователей, и практиков вызывает наиболее доступный в плане реализации способ депарафинизации масляных рафинатов, заключающийся в применении наряду с растворителем добавок-модификаторов. Считают, что наличие добавок-модификаторов в растворе рафинатов способствует предотвращению образования пространственной парафиновой решетки в процессе кристаллизации, приводит к образованию первичной коагуляционной структуры, поэтому снижается вязкость охлажденного раствора, что способствует улучшению диффузии кристаллов парафина к центру кристаллообразования и образованию крупных кристаллов желаемой структуры; наличие добавок-модификаторов уменьшает степень сольватации охлажденного раствора. Указанные растворы способствуют более четкому выделению парафинов, увеличению выхода масла и повышению скорости фильтрации. В результате значительно повышается эффективность процесса холодной депарафинизации за счет повышения мощности установок и увеличения выхода масла от сырья [1–4]. На данный момент испытано огромное количество добавок-модификаторов, в том числе поверхностно-активные вещества, депрессорные присадки, сополимеры этилена и пропилена и т. д. [1–4]. Тем не менее работы в этом направлении продолжают, так как или отсутствуют промышленные производства эффективных добавок, или не выявлено их влияние в полном объеме на качество базовой основы масел и парафинов, или не установлен механизм действия и, следовательно, сложно подобрать универсальную добавку для депарафинизации дистиллятных и остаточного рафинатов и т. д.

Основная часть. В данной работе представлены результаты исследования двух новых образцов добавок-модификаторов. Депарафинизации подвергали рафинат, полученный при селективной очистке фенолом III погона установки АВТ ОАО «Нафтан» (г. Новополюцк), свойства которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные физико-химические характеристики III погона установки АВТ

Показатель	Значение
Фракционный состав:	
$t_{\text{выкип}} 5\%, ^\circ\text{C}$, не менее	360
$t_{\text{выкип}} 85\%, ^\circ\text{C}$, не менее	480
Показатель преломления, n_D^{50}	1,4950
Плотность, кг/м^3 при 50°C	898,7
Кинематическая вязкость, $\nu, \times 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$:	
при 50°C	20,74
при 10°C	4,04
Показатель ν_{50}/ν_{70}	5,13

Испытание проводили по известной методике [5]. В качестве растворителя в операции холодной депарафинизации дистиллятного рафината использовали смесь метилэтилкетона с толуолом, взятых в соотношении 60 : 40 (об. ч.). Первоначально смесь рафината и растворителя (30 : 90 об. ч.) подвергали термической обработке в течение 15 мин при температуре $75\text{--}80^\circ\text{C}$, а затем ее постепенно охлаждали и депарафинизацию проводили при температуре -15°C . Выделившиеся парафиновые углеводороды отделяли от масла фильтрованием на охлажденной воронке Бюхнера, промывали 2–3 раза небольшими порциями растворителя, сушили до постоянной массы и затем анализировали. Из депарафинированного масла растворитель отгоняли при атмосферном давлении и очищенное масло анализировали. Испытание депарафинизирующих добавок-модификаторов осуществляли по аналогичной методике. При этом исследуемый образец моди-

фикатора вводился в исходное сырье в количестве 0,05 и 0,1% об. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Для оценки эффективности выделения парафиновых углеводородов из рафинатов определяли показатель преломления полученных образцов гача. Для этого готовили растворы исследуемых образцов в изоктане, определяли показатели преломления изоктана, растворов гачей и по правилу аддитивности [6] рассчитывали показатель преломления гачей (табл. 2).

Исследование показало, что введение депарафинизирующих добавок-модификаторов позволяет несколько увеличить выход депарафинированного рафината и снизить его вязкость. По-видимому, последнее будет обеспечивать более высокую скорость фильтрации охлажденной суспензии и это положительно повлияет на производительность данной стадии.

В работах Н. Н. Черножукова [7, 8] было показано, что при использовании депрессорных присадок в процессе холодной депарафинизации они переходят в твердую фазу – гач или петролатум. Однако это условие выполняется не для всех видов добавок-модификаторов и только при малых их концентрациях в рафинате (в ряде случаев до 0,05–0,07% мас.). По-видимому, аналогичный эффект имеет место и при введении в рафинат исследуемых образцов, так как не наблюдается четкой картины в изменении показателя преломления депарафинированного масла. С другой стороны, отделение парафиновых углеводородов от масляного рафината проходит селективнее, поскольку показатель преломления гача – продукта, выделяемого при фильтровании охлажденной суспензии, снижается при осуществлении депарафинизации в присутствии добавок-модификаторов.

Представляло интерес оценить смазочные свойства полученных продуктов – депарафинированных рафинатов. Для этого нами был использован фактор Q [9], рассчитанный на основе отношений значений кинематической вязкости рафинатов при двух температурах по формуле

Таблица 2

Результаты депарафинизации рафината, полученного селективной очисткой III масляного погона установки АВТ ОАО «Нафтан»

Содержание добавки, % об.	Депарафинированный рафинат					n_D^{50} гача
	Выход, % мас.	ν , сСт		ν_{40}/ν_{60}	n_D^{50}	
		40°C	60°C			
0	90,1	26,12	13,15	1,99	1,4756	1,4700
0,05 (1)	90,4	23,55	11,77	2,00	1,4778	1,4490
0,1 (1)	91,8	26,21	13,35	1,96	1,4757	1,4667
0,05 (2)	92,1	22,96	11,58	1,98	1,4755	1,4685
0,1 (2)	92,5	24,35	11,88	2,05	1,4758	1,4653
0,1 (АФК)	91,8	24,15	12,25	1,97	—	—

$$Q = \frac{[(v_2 - v_1)/v_1]_{60}}{[(v_2 - v_1)/v_1]_{40}},$$

где v_1 и v_2 – кинематическая вязкость депарафинированных рафинатов, полученных без добавки-модификатора и в ее присутствии соответственно.

Фактор Q (табл. 3) характеризует способность добавки модификатора загущать масло, т. е. степень ее взаимодействия с маслом в исследуемом диапазоне температур. Значения $Q \approx 1$ свидетельствуют о том, что вводимая добавка одинаково влияет на его вязкость при обеих температурах, а вот в случае когда $Q > 1$, добавка-модификатор улучшает индекс вязкости депарафинированного рафината.

Таблица 3

**Влияние добавок-модификатора
на смазочные свойства
депарафинированных рафинатов**

Добавка, % мас.	Фактор Q
0,05 (1)	1,07
0,1 (1)	5,01
0,05 (2)	0,99
0,1 (2)	1,42
АФК* [2, 3]	0,91

* Известная добавка-модификатор.

Согласно данным, приведенным в табл. 3, исследуемые добавки-модификаторы при малых расходах при температуре 60 и 40°C одинаково влияют на вязкость депарафинированного рафината. А вот при расходе 0,1% мас. первый образец эффективнее влияет на вязкостно-температурные свойства депарафинизированного рафината. Данный вывод совпадает со значениями соотношения v_{40}/v_{60} . Для образца 1 при его расходе 0,1% мас. величина $v_{40}/v_{60} = 1,96$, т. е. минимальна среди полученных результатов.

Заключение. Таким образом, выполненные исследования позволили установить, что процесс изыскания перспективных добавок-модификаторов продолжается и при оценке их действия необходимо использовать комплекс показателей.

Литература

1. Велиев, В. К. Влияние сополимерного модификатора на депарафинизацию масляных фракций / И. К. Велиев // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 1. – С. 42–43.
2. Казакова, Л. П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л. П. Казакова. – М.: Химия, 1978. – 150 с.
3. Кулиев, Р. Ш. Депарафинизация остаточного сернистого рафината в присутствии добавки / Р. Ш. Кулиев // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 13–14.
4. Богданова, Н. Ф. Депарафинизация нефтяных продуктов / Н. Ф. Богданова, А. Н. Перверзев. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 260 с.
5. Хімічная тэхналогія манамераў для вытворчасці арганічных прадуктаў: метады, указаны да лабараторных заняткаў па аднайменным курсе для студэнтаў спец. Т 15.02.01 / скл. Я. І. Грушова. – Мінск, БДТУ, 1995. – 29 с.
6. Злотников, В. З. Исследование депарафинизации легких масляных фракций высокопарафинистых нефтей с добавлением ПАВ / В. З. Злотников // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. – № 6. – С. 9–11.
7. Казакова, Л. П. Распределение твердых углеводородов в масляных фракциях / Л. П. Казакова, Н. И. Черножуков // Химия и технология топлив и масел. – 1957. – № 1. – С. 27–30.
8. Черножуков, Н. И. Влияние состава растворителя и температуры депарафинизации на выход и качество остаточных масел / Н. И. Черножуков, В. В. Вайнштоп, Б. Н. Карпинин // Нефть и газ. – 1963. – № 8. – С. 25–27.
9. Йукич, А. Присадки для повышения индекса вязкости масел / А. Йукич, Э. Видович, Э. Йанович // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 5. – С. 23–27.

Ж. С. Шашок, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
К. В. Вишневецкий, студент; А. П. Корженевский, директор НП ЗАО «Синта»;
Д. Н. Гаманович, гл. технолог НП ЗАО «Синта»

ВЛИЯНИЕ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ НА СВОЙСТВА НЕНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

The research of the influence of diamond-containing blend on technological and technical properties of vulcanizates on the basis of SRI-3 и SR(M)S-30 ARKO-15. It was found out the injection of modifying addition results into change of Viscosity on Moony rubber compound as well as of kinetics of vulcanization elastomer compound. And the smallest change of parameters is observed when 0,01 and 0,2 weight part of nanoaddition is injected. It was found out that increase of conditional strength at a tension of rubbers and elastic properties of vulcanizates is observed when highdispersion addition is added into elastomer compositions. During this process the indicator of toughness almost doesn't change.

Введение. Одним из перспективных направлений в развитии резиновой промышленности является улучшение технологических и технических свойств полимерных материалов за счет применения высокодисперсных веществ в качестве модифицирующих добавок. Повышенная структурная активность таких веществ позволяет повысить эксплуатационные характеристики резин при минимальных степенях введения в эластомерную матрицу [1].

Основная часть. Целью настоящей работы было исследование влияния алмазосодержащей шихты марки ША-А с высокой степенью дисперсности на технологические и технические свойства эластомерных композиций. Продукт ША представляет собой порошок черного цвета с насыпной плотностью 0,04–0,15 кг/м³ и площадью удельной поверхности 350–450 м²/г. На рисунке представлен электронный снимок поверхности алмазосодержащей шихты.

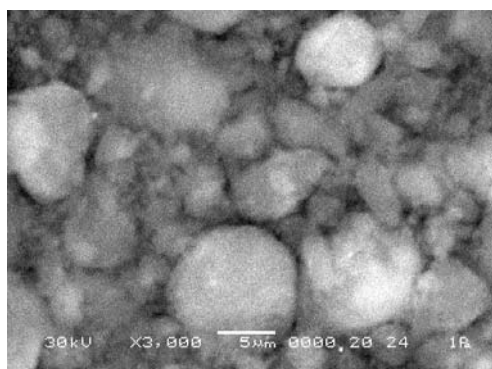


Рисунок. Электронный снимок поверхности алмазосодержащей шихты

В качестве объектов исследования были выбраны: синтетический кристаллизующийся изопреновый каучук СКИ-3 и синтетический некристаллизующийся маслонаполненный бутадиен-стирольный каучук СК(М)С-30 АРКМ-15. Модифицирующая добавка вводилась в количестве 0,01; 0,05; 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцами сравнения являлись резиновые смеси и вулканизаты, не содержащие

нанодобавку. Резиновые смеси изготавливались на лабораторных вальцах по стандартному режиму. Исследование вязкости резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 согласно ГОСТ 10722–76. Определение кинетики вулканизации резиновых смесей осуществлялось на виброреометре ODR 2000 согласно ГОСТ 12535–84.

Вязкость резиновых смесей во многом зависит от состава, структуры каучука, содержания ингредиентов. Результаты испытаний резиновых смесей на вискозиметре Муни приведены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что введение алмазосодержащей шихты практически во всех дозировках приводит к некоторому увеличению показателя вязкости по Муни по сравнению с резиновой смесью без добавки. причем такое изменение вязкости наблюдалось как для смесей на основе СКИ-3, так и для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15. Введение же добавки в дозировках 0,01 и 0,2 мас. ч. в наименьшей степени влияет на показатель вязкости по Муни резиновых смесей. Вероятно, данное изменение вязкости связано, прежде всего, со сферической формой частиц, а также с дозировкой высокодисперсной нанодобавки.

Введение небольших количеств ингредиентов способно ускорить или замедлить процесс образования пространственной сетки вулканизата [2], поэтому следующим этапом исследований было изучение кинетики вулканизации резиновых смесей.

Результаты исследований эластомерных композиций, содержащих различные дозировки алмазосодержащей шихты, на виброреометре ODR2000 при температуре 151°C приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что оптимальное время вулканизации при введении алмазосодержащей шихты несколько увеличивается как для резиновых смесей на основе СКИ-3, так и для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15, причем наименьшее влияние на кинетику вулканизации исследуемых композиций оказывает дозировка

модифицирующей добавки в количестве 0,01 и 0,2 мас. ч. Скорость же вулканизации для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 несколько уменьшается при всех дозировках нанодобавки,

а для эластомерных композиций на основе СКИ-3 только при дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч.

В табл. 3 представлены результаты определения основных прочностных показателей резин.

Таблица 1

Результаты испытаний резиновых смесей на вискозиметре Муни

Содержание добавки	Начальный крутящий момент, усл. ед.	Вязкость по Муни, усл. ед.	Вязкость на первой секунде после остановки ротора, усл. ед.
Резиновая смесь на основе СКИ-3			
Без добавки	15,4	7,2	1,8
0,01	15,6	7,3	1,7
0,05	20,3	9,9	2,9
0,1	17,0	8,3	1,9
0,2	15,3	7,7	2,0
Резиновая смесь на основе СК(М)С-30 АРКМ-15			
Без добавки	57,9	29,6	14,1
0,01	54,3	29,5	14,0
0,05	71,3	33,4	16,3
0,1	57,9	31,7	15,5
0,2	61,8	29,7	14,3

Таблица 2

Результаты испытаний резиновых смесей на виброреометре ODR-2000

Содержание добавки	Время достижения заданной степени вулканизации, мин	Оптимальное время вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дН·м/мин
Резиновая смесь на основе СКИ-3			
Без добавки	2,58	6,10	10,19
0,01	2,70	6,64	11,84
0,05	2,89	7,21	10,26
0,1	2,97	7,02	8,83
0,2	2,79	6,34	9,44
Резиновая смесь на основе СК(М)С-30 АРКМ-15			
Без добавки	9,05	10,77	7,78
0,01	8,79	11,82	6,97
0,05	9,11	12,49	5,72
0,1	8,80	12,51	6,41
0,2	8,45	11,39	7,08

Таблица 3

Физико-механические показатели исследуемых резин

Содержание добавки	Вулканизаты на основе СКИ-3		Вулканизаты на основе СК(М)С-30 АРКМ-15	
	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Без добавки	20,75	790	2,02	210
0,01	21,13	750	1,69	240
0,05	23,15	770	2,30	285
0,1	22,61	810	2,11	280
0,2	22,28	830	2,39	260

В результате исследований выявлено, что введение добавок во всех дозировках в резиновые смеси на основе СКИ-3 приводит к незначительному увеличению условной прочности при растяжении (для образца без добавки данный показатель равен 20,75 МПа; при введении дозировки 0,01 мас. ч. – 21,13 МПа). В то же время показатель относительного удлинения при разрыве у образцов, содержащих 0,01 и 0,05 мас. ч. несколько ниже по сравнению с образцом без добавки.

Для вулканизатов на основе каучука СК(М)С-30 АРКМ-15 установлено, что при введении исследуемой добавки во всех дозировках происходит повышение эластических свойств резин. Так, образец без добавки имеет показатель относительного удлинения при разрыве 210%, а при введении минимальной дозировки 0,01 мас. ч. – 240%. Однако, при данной дозировке наблюдается некоторое уменьшение условной прочности при растяжении. Во всех остальных случаях выявлено незначительное усиливающее действие добавки алмазосодержащей шихты. В ходе исследований были также определены твердость вулканизатов по Шору А и эластичность по отскоку (табл. 4).

Таблица 4

**Физико-механические показатели
исследуемых резин**

Содержание добавки	Твердость по Шору А, усл. ед.	Эластичность по отскоку, %
Вулканизаты на основе СКИ-3		
Без добавки	34,3	50,5
0,01	35,0	54,8
0,05	34,7	57,0
0,1	34,1	61,0
0,2	35,1	59,8
Вулканизаты на основе СК(М)С-30 АРКМ-15		
Без добавки	41,3	51,8
0,01	39,8	52,5
0,05	40,4	56,0
0,1	41,3	57,8
0,2	40,2	55,0

Из представленных данных видно, что введение алмазосодержащей шихты в эластомерные матрицы в различных дозировках практически не оказывает влияния на твердость вулканизатов и несколько увеличивает эластические свойства. Так, для резины на основе исследуемых каучуков наибольшее значение эластичности по отскоку наблюдается при введении 0,1 мас. ч. модифицирующей добавки.

Закключение. Таким образом, в результате исследований установлено, что введение алмазосодержащей шихты в различной дозировке приводит к некоторому увеличению показателя вязкости по Муни резиновых смесей на основе каучуков общего назначения.

Изменение вязкости в наименьшей степени проявляется при использовании дозировок 0,01 и 0,2 мас. ч.

Выявлено, что оптимальное время вулканизации эластомерных композиций незначительно увеличивается при введении нанодобавки. Изменение же скорости вулканизации зависит от природы каучука и дозировки высокодисперсного вещества.

Твердость исследуемых резин практически не изменяется при введении в полимерную матрицу нанодобавки.

Использование в рецептурах эластомерных композиций на основе СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15 добавок алмазосодержащей шихты приводит к улучшению эластических свойств вулканизатов, а также к незначительному увеличению условной прочности при растяжении, исключение составляет дозировка 0,01 мас. ч. для резин на основе СК(М)С-30 АРКМ-15.

Литература

1. Влияние углеродных наноматериалов на технические свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Вып. XV. – 2007. – С. 70–72.
2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.

Ж. С. Шашок, доцент; Н. П. Побединская, инженер;
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор; С. Л. Митренкова, инженер

КИНЕТИКА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛОМ

The aim of the research was to study the influence of carbon nanomaterials on kinetics of vulcanization of rubber compound. The objects of research were rubber compound: for production of shaped rubber items on the basis on BNRS-18A and BNRS-28AM and tyre rubber compound for different purposes. The objects of study were different by the contents of the vulcanizing system: "effective" vulcanizing system was applied; "semieffective" vulcanizing system; sulfuric vulcanizing system; pitch vulcanizing system. In the result of the research one discovered the character of changes of kinetic curves of vulcanization of the explored rubber compound as well as the dependence of optimal time and speed of vulcanization on the dose of carbon nanomaterial. It was found out that injection of carbon nanomaterial in a definite dose stimulates production of rubbers with improved technical properties.

Введение. Использование новых добавок, введенных в небольших количествах и позволяющих улучшить технологические и технические свойства резиновых смесей и резин, является одним из перспективных направлений в развитии резиновой промышленности.

В рамках совместных работ УО «Белорусский государственный технологический университет» и ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» НАН Беларуси проводились исследования композиций, содержащих углеродный наноматериал, полученный в результате реакции смеси H_2 , CO и N_2 в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении.

Основная часть. Объектами настоящего исследования являлись резиновые смеси для производства формовых резинотехнических изделий на основе каучуков БНКС-18А и БНКС-28АМ, а также шинные резиновые смеси различного назначения. Объекты исследования различались также составом вулканизирующей системы: применялись «эффективная», «полуэффективная», серная, содержащая ускоритель сульфенамидного класса, и смоляная вулканизирующие системы.

Целью исследования было изучение влияния углеродных наноматериалов на кинетику вулканизации резиновых смесей.

Наноматериал вводился в резиновую смесь в виде порошкообразного продукта в дозировках 0,01; 0,05; 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения служили резиновые смеси, не содержащие углеродный наноматериал.

Исследования проводились при трех разных температурах: 143, 153 и 163°C.

В процессе вулканизации между молекулами каучука образуются связи разных типов [1]. Образование поперечных связей осуществляется через ряд химических реакций, обычно с участием агента вулканизации и специальных ускорителей. Именно эти низкомолекулярные компоненты резиновой смеси могут адсорбироваться на техуглероде в процессе смешения [2],

поэтому введение дополнительного количества высокодисперсного вещества может оказать значительное влияние на оптимум и скорость вулканизации.

На рис. 1 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-28АМ в зависимости от дозировки углеродного наноматериала при различной температуре.

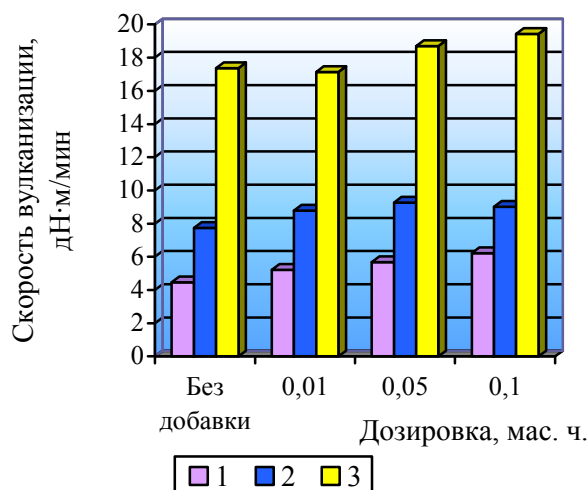


Рис. 1. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-28АМ при температурах 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

В результате исследования было установлено, что для смеси на основе каучука БНКС-28АМ с «эффективной» вулканизирующей системой, содержащей углеродный наноматериал, при температурах 143, 153, 163°C увеличивается скорость вулканизации, при этом сокращается время достижения оптимума. Вероятно, в данном случае введение нанодобавки способствует образованию активных комплексов вулканизирующего агента дитиодиморфолина с ускорителями вулканизации, что инициирует процесс поперечного сшивания макромолекул.

На рис. 2 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе

НК+ХБК со смоляной вулканизирующей системой в зависимости от дозировки углеродного наноматериала при 143–163°C.

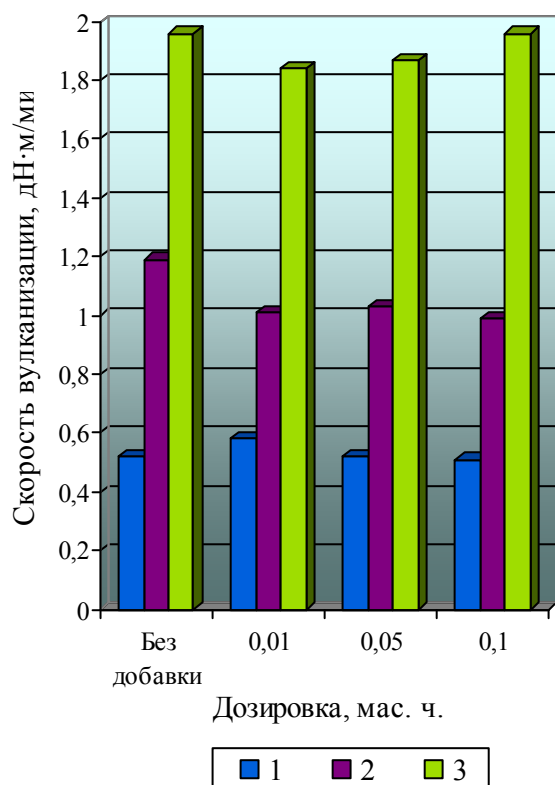


Рис. 2. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе НК+ХБК при 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

Из диаграммы видно, что введение углеродного наноматериала в резиновую смесь на основе НК+ХБК не оказывает влияния на скорость вулканизации. Такой характер кинетики вулканизации, возможно, связан с тем, что нанодобавка не оказывает влияния на вулканизирующий агент и не приводит к изменению его концентрации в объеме полимерной матрицы из-за отсутствия процесса адсорбции, поскольку молекулярная массы смолы значительно выше по сравнению с традиционными агентами вулканизации.

На рис. 3 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-18А в зависимости от дозировки наноматериала при 143–163°C.

Из данной диаграммы видно, что введение углеродного наноматериала в резиновую смесь на основе каучука БНКС-18А с «полуэффективной» вулканизирующей системой приводит к некоторому уменьшению скорости вулканизации. В данном случае вулканизирующая система состоит из комбинации дитиодиморфолина и серы и такое изменение кинетики вулканизации, вероятно, связано с адсорбцией серы и ускорителей на активных центрах нанодобавки. Однако поскольку содержание серы мало –

0,2 мас. ч., то оптимальное время вулканизации изменяется незначительно.

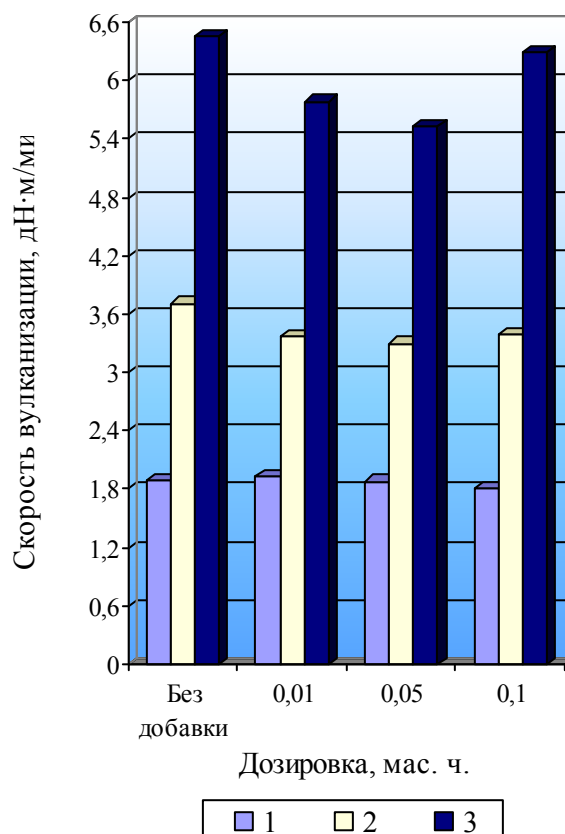


Рис. 3. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-18А при 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

На рис. 4 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе натурального каучука в зависимости от дозировки углеродного наноматериала при 143, 153 и 163°C.

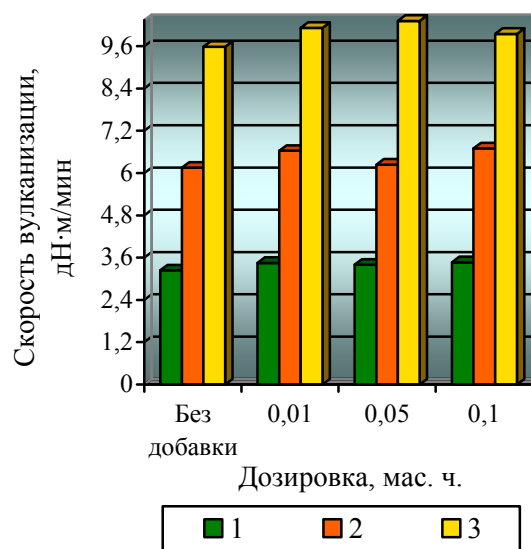


Рис. 4. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе НК при 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

В результате исследований было установлено, что скорость вулканизации резиновой смеси на основе НК практически не изменяется при 143 и 153°C и увеличивается при 163°C. В исследуемой эластомерной композиции в качестве вулканизирующего агента применяется комбинация молотой и полимерной серы. Влияние техуглерода на количество и тип поперечных связей, образующихся при вулканизации, осуществляется несколькими путями. Одним из них является адсорбция серы и ускорителей в процессе получения и переработки смесей. При нагревании вулканизуемых смесей по мере повышения температуры физически адсорбированные сера и ускорители десорбируются и вступают во взаимодействие с каучуком. Поэтому скорость реакций взаимодействия в значительной степени контролируется скоростью десорбции [2].

Таким образом, введение дополнительного количества высокодисперсной добавки оказывает влияние на процессы адсорбции и десорбции вулканизирующих агентов. Данный характер изменения кинетики вулканизации может быть связан также и с особенностями применения полимерной серы, поскольку, возможно, при более высоких температурах вулканизации пе-

реход полимерной серы в ромбическую осуществляется быстрее.

На основании полученных данных кинетики вулканизации были рассчитаны температурные коэффициенты вулканизации и установлено изменение данного показателя в зависимости от дозировки углеродного наноматериала (табл. 1).

Для получения более полных данных о влиянии углеродного материала на процесс формирования пространственной структуры эластомерных композиций было определено число поперечных связей в 1 см³ вулканизата.

Данные проведенных исследований представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с введением углеродного наноматериала в резиновую смесь с «эффективной» вулканизирующей системой число поперечных связей в 1 см³ вулканизата увеличивается при трех температурах. Например, при 143°C число поперечных связей в 1 см³ для образца сравнения составило $28,88 \times 10^{20}$, а при максимальной дозировке 0,1 мас. ч. – $33,11 \times 10^{20}$, что коррелирует с данными, полученными при изучении кинетики вулканизации, т. е. введение углеродного наноматериала приводит к увеличению скорости вулканизации и способствует образованию пространственной сетки вулканизата.

Таблица 1

Температурный коэффициент вулканизации

Шифр смеси	Температурный коэффициент вулканизации	
	143–153°C	153–163°C
Резиновая смесь на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой		
Без добавки	1,31	2,72
0,01	1,52	2,20
0,05	1,60	2,09
0,1	2,23	1,73
Резиновая смесь на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой		
Без добавки	1,68	1,85
0,01	1,75	1,84
0,05	1,63	1,94
0,1	1,79	1,87
Резиновая смесь на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой		
Без добавки	1,54	1,72
0,01	1,53	1,73
0,05	1,52	1,75
0,1	1,51	1,79
Резиновая смесь на основе НК с серной вулканизирующей системой		
Без добавки	1,64	1,63
0,01	1,66	1,43
0,05	1,69	1,42
0,1	1,85	1,41

Равновесная степень набухания резин, свулканизованных при 143–163°C

Шифр смесей	Число поперечных связей в 1 см ³ вулканизата, $n \cdot 10^{-20}$		
	143°C	153°C	163°C
Резины на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой			
Без добавки	28,88	27,89	27,22
0,01	29,64	28,45	28,16
0,05	32,35	29,49	28,89
0,1	33,11	29,80	29,16
Резины на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой			
Без добавки	11,73	11,82	11,26
0,01	11,23	12,00	11,19
0,05	11,72	11,79	11,26
0,1	11,24	11,52	11,11
Резины на основе НК с серной вулканизирующей системой			
Без добавки	19,11	18,29	18,91
0,01	17,54	18,05	17,43
0,05	18,41	17,82	18,66
0,1	18,72	18,41	17,82
Резины на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой			
Без добавки	25,39	25,85	22,92
0,01	23,99	23,69	22,74
0,05	23,59	23,70	21,22
0,1	23,49	23,89	21,39

Плотность поперечной сшивки резин на основе НК и ХБК со смоляной вулканизирующей системой практически не меняется с введением наноматериала. Аналогичная закономерность наблюдается при рассмотрении кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей.

Введение углеродного наноматериала в резиновые смеси на основе БНКС-18А с «полуэффективной» вулканизирующей системой и НК с серной вулканизирующей системой приводит к неоднозначному изменению пространственной структуры вулканизата с увеличением дозировки нанодобавки. Практически во всех случаях наблюдается некоторое уменьшение количества поперечных связей в 1 см³ вулканизата, однако это не приводит к значительному падению прочностных показателей резин.

Заключение. В результате исследования было установлено, что для смеси на основе каучука БНКС-28АМ с «эффективной» вулканизирующей системой, содержащей углеродный наноматериал, при температурах 143, 153, 163°C увеличивается скорость вулканизации, при этом сокращается время достижения оптимума.

Для резиновой смеси на основе каучука БНКС-18А с «полуэффективной» вулканизирующей системой введение углеродного наноматериала несколько уменьшает скорость вулканизации. Оптимальное время не изменяется при трех температурах вулканизации.

Введение углеродного наноматериала в резиновые смеси со смоляной вулканизирующей системой не оказывает влияния на кинетику вулканизации, но способствует повышению прочностных свойств вулканизатов.

Для резиновой смеси на основе НК с серной вулканизирующей системой выявлено, что скорость не изменяется для 143, 153°C и увеличивается для 163°C, при этом оптимальное время сокращается.

Таким образом, при введении в эластомерную композицию углеродного наноматериала происходит изменение кинетики вулканизации. Характер изменений зависит от состава вулканизирующей системы и дозировки нанодобавки.

Литература

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.
2. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М.: Химия, 1968. – 216 с.

Л. А. Попова, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
В. В. Яценко, доцент; Н. М. Кузьменок, доцент; Т. А. Бутько, доцент

НАПОЛНЕННЫЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

The publication focuses on the filled compositions of the polyethylene. Introduction in polymeric phase fibrous material of inorganic nature was realized by us for increasing physico-mechanical characteristics. The article surveys the problem of the possibility of polymer's protection from negative influence of different factors such as influence of the oxygen of the air, sunshine, moisture, heat. The stabilization was reached by introductions to polymeric composition of the small quantities of the chemical join, preventing the processes of thermo- and photooxidative destruction. The studies were devoted to determine additives, possessing best stabilizing ability for filled systems, and to choose optimum concentrations of stabilizers. The paper shows that as stabilizers against photooxidative destruction of polyethylene 3-(2-metil-2,3-epoxipropionil)-4-phenyl-4,5-dihydro-(1*H*)-pirazol and 3-(2-metil-2,3-epoxi-propionil)-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,5-dihydro-(1*H*)-pirazol can be used.

Введение. Развитие современной техники и технологии неразрывно связано с успехами в области химии и физики высокомолекулярных соединений. Во всех отраслях промышленности все более широко используются различные полимерные материалы. Объем их производства и потребления растет с каждым годом. Поэтому в последнее время возникает необходимость получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Перспективным способом улучшения характеристик полимеров является введение в них различных наполнителей и стабилизаторов. Введение в полимерную фазу твердых дисперсных или волокнистых веществ различной природы осуществляется с целью изменения физико-химических, механических, термических, электрических, фрикционных и прочих свойств материалов, хотя, как правило, основной задачей является улучшение физико-механических свойств [1].

Известно, что свойства полимерных композиционных материалов зависят не только от природы исходных компонентов композиции; в большей степени они определяются поверхностными явлениями, которые протекают на границе раздела фаз – адсорбцией, смачиванием, адгезией и др. Однако эти явления, играющие важную роль при взаимодействии отдельных составляющих и оказывающие влияние на конечные свойства полимерных композиций, изучены недостаточно. Одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных и армированных систем, является адсорбция полимеров на поверхности дисперсной фазы наполнителя [2]. Адсорбция не только определяет конечные физико-химические и деформационно-прочностные свойства полимерных материалов, но и играет существенную роль в ходе формирования композита.

Вопросы стабилизации наполненных композиций термопластов в литературе освещены недостаточно. Поэтому целью данной работы явилось изучение совместного действия напол-

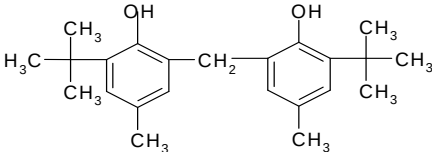
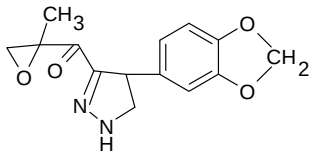
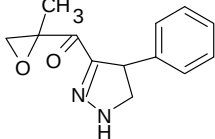
нителя и ранее не используемых в качестве стабилизаторов соединений, их влияния на механические свойства композиций и на устойчивость к воздействию УФ-излучения.

Основная часть. Объектом исследования являлись композиционные материалы на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 и стекловолокна, а также композиции, содержащие стабилизирующие добавки. Все компоненты вводились в полиэтилен (ПЭ) методом вальцевания при температуре 120–140°C, время вальцевания составляло 1–2 мин. Технологические параметры вальцевания были постоянны для всех композиций и обеспечивали получение гомогенизированной массы. Композиции получали следующим образом: сначала в расплав добавлялось стекловолокно, а затем стабилизаторы. Из полученного вальцованного материала прессовались пленки толщиной 120 мкм. Из пленок вырезались стандартные образцы для испытаний на разрывной машине РМИ-60. В соответствии с ГОСТ 11262–80 определялись прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после старения. Фотостарение проводилось облучением ртутно-кварцевой лампой ПРК-50, при этом образцы экспонировались на расстоянии 400 мм при включенной приточно-вытяжной вентиляции. В качестве стабилизаторов использовались следующие соединения: 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (стабилизатор 1) [3], 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол (стабилизатор 2), 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-ди-гидро-(1*H*)-пиразол (стабилизатор 3). Основные характеристики стабилизаторов приведены в табл. 1.

Концентрация стабилизаторов в изученных композициях была равна 0,7% мас. Из литературных источников известно, что для ПЭ, наполненного стекловолокном и вязким волокном, степень наполнения составляет 20–30% мас. [4].

Таблица 1

Характеристика стабилизаторов

Название стабилизатора, химическая формула	Температура плавления, °С	Молекулярная масса
2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол)	125–133	280
		
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол	116–122	288
		
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол	124–127	244
		

Введение стекловолокна в количестве более 30% мас. является нерациональным, так как при этом вязкость расплава резко возрастает, волокно измельчается в процессе формирования изделий, и тонкая пленка полимера не выдерживает напряжений, обусловленных различием в термоупругих свойствах матрицы и наполнителя. Повышенная вязкость затрудняет адгезионное взаимодействие системы полимер – наполнитель. Поэтому в данной работе использовались полимерные композиции, степень наполнения которых составляла 20 и 30% мас.

Для прогноза совместимости стабилизаторов с ПЭ использовался параметр растворимости Гильдебранда δ [5]. Показателем совместимости полимера и стабилизатора согласно расчетам является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает неравенство $(\delta_p - \delta_n) \leq 8 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$.

Результаты расчета параметра Гильдебранда для используемых веществ следующие:

ПЭ	17,7
2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол)	36,0
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол	21,8
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол	22,1

Из приведенных значений видно, что для всех стабилизаторов данное неравенство выполнимо,

за исключением 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенола). Следовательно, можно предположить, что 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол и 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол будут обладать хорошей совместимостью с ПЭ.

Результаты испытаний по определению деформационно-прочностных свойств стабилизированных наполненных композиций ПЭ до и после УФ-старения представлены в табл. 2.

Необходимо отметить, что вещество 2,2'-метилбис-(4-метил-6-третбутилфенол) широко используется в промышленности в качестве стабилизатора широкого спектра действия при стабилизации резин, каучуков, нефтепродуктов, пластмасс, волокон, в лакокрасочной промышленности. Вещества 2 и 3 ранее не использовались в качестве стабилизаторов, поэтому эффективность их действия сравнивалась с характеристиками композиций, стабилизированных 2,2'-метилбис-(4-метил-6-третбутилфенолом).

По результатам испытаний рассчитывали коэффициент УФ-старения по формуле

$$K_{\text{ст}} = \frac{\varepsilon_{\text{ppт}}}{\varepsilon_{\text{ppo}}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{\text{ppт}}$ – относительное удлинение при разрыве для композиции после старения; ε_{ppo} – относительное удлинение при разрыве для композиции до УФ-старения.

Устойчивость стабилизированных наполненных композиций ПЭ к УФ-излучению

Стабилизатор	Время УФ-облучения, ч	Степень наполнения стекловолокном, %								
		0			20			30		
		σ_{pm} , МПа	ε_{pp} , %	$K_{ст}$	σ_{pm} , МПа	ε_{pp} , %	$K_{ст}$	σ_{pm} , МПа	ε_{pp} , %	$K_{ст}$
2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол)	0	10,8	470	—	9,2	75	—	12,9	20	—
	50	9,5	430	0,91	9,0	60	0,8	8,0	0	—
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1H)-пиразол	0	8,7	450	—	9,0	75	—	12,9	20	—
	50	8,9	400	0,89	9,2	60	0,8	8,9	0	—
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1H)-пиразол	0	7,5	470	—	11,3	140	—	11,9	60	—
	50	6,9	440	0,94	11,2	55	0,2	11,7	20	0,3

Стабилизаторы 2 и 3 проявляют высокую стабилизирующую эффективность в исследуемых композициях. Стабилизатор 3 является более эффективным, чем 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-третбутилфенол) в ненаполненных композициях, а наполненные композиции на его основе показывают более высокие прочностные характеристики.

Из табл. 2 видно, что для полиэтилена с увеличением содержания наполнителя в ряду 0% → 20% → 30% происходит увеличение прочностных характеристик. Прочность при растяжении достигает максимального значения при содержании наполнителя в количестве 30%. Значения относительного удлинения при разрыве при введении наполнителя резко снижаются по сравнению с ненаполненными композициями.

Для объяснения этих явлений сделана попытка изучения механизма действия наполнителя в полимере. При использовании в качестве усиливающих материалов стеклянного волокна в виде ровницы, матов, тканей в механизме упрочнения большую роль играет структура армирующего материала, его прочностные свойства и ряд технологических факторов. Необходимо учитывать эффект усиления наполнителя с учетом роли связующего, которое обеспечивает равномерность нагружения и одновременность работы всех волокон в армированном полимере, склеивает волокна и защищает их от воздействия внешней среды. В этом случае первостепенное значение имеют процессы адгезионного взаимодействия полимера и наполнителя.

Увеличение прочности при растяжении при использовании армирующего материала может быть объяснено следующим образом. В процессе приложения нагрузки волокна удлиняются и одновременно испытывают поперечное

сжатие. При деформации в клеящей среде волокно при поперечном сжатии должно по всей поверхности оторваться от окружающей его пленки или растянуть ее. Таким образом, удлинение при растяжении вызывает в плоскости, перпендикулярной приложенной силе, растягивающее напряжение, препятствующее удлинению волокна. Это напряжение определяется адгезией смолы к поверхности и свойствами самой клеящей среды. Таким образом, при деформации для разрушения структуры необходимо преодолеть не только суммарную прочность армирующих волокон, но и силы, препятствующие поперечному сжатию, которые тем больше, чем прочнее адгезионная связь и чем больше упругие свойства клеящей среды. Очевидно, этим объясняется повышенная прочность наполненных полимерных систем.

Из полученных данных видно, что старение наполненных композиций протекает более интенсивно по сравнению с ненаполненными. Для объяснения этого явления необходимо проводить дальнейшие исследования по изучению наполненных стабилизированных композиций.

В работе сделана попытка изучения процесса фотостарения исследуемых образцов с помощью метода инфракрасной спектроскопии [6]. Нами были исследованы ИК-спектры чистого ПЭ; ПЭ, содержащего 0,7% мас. стабилизатора 2; ПЭ, содержащего 0,7% мас. стабилизатора 2, облученного УФ в течение 50 ч; ПЭ, содержащего 0,7% мас. стабилизатора 2, со степенью наполнения 20%.

При сравнении ИК-спектров поглощения чистого ПЭ и ПЭ, содержащего стабилизатор 2, в спектре последнего можно наблюдать появление полосы поглощения в области 3369 см^{-1} , которая отвечает за валентные колебания N—H группы, а также полосы 934 см^{-1} , которая отве-

чает за деформационные колебания связи N–H. Появление этих пиков соответствует химическому строению стабилизатора 2 и указывает на его наличие в полимере.

Вызывает интерес интенсивность полосы поглощения при 1740 см^{-1} , которая свидетельствует о протекании окислительных процессов в пленке, так как соответствует наличию карбонильной группы. В случае чистого ПЭ высота пика значительно больше, чем для ПЭ, содержащего стабилизатор 2. При введении стабилизатора на спектре наблюдается значительное уменьшение высоты пика, что является результатом стабилизирующего действия добавки. При УФ-облучении в течение 50 ч пленки, содержащей стабилизатор 2, наблюдается некоторое увеличение высоты пика, соответствующего карбонильной группе. При рассмотрении спектра поглощения наполненного ПЭ, содержащего стабилизатор 2, полоса поглощения в районе $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ практически исчезает.

Методом сканирующей электронной микроскопии (сканирующий микроскоп JSM-5610 LV) были получены микрофотографии исследуемых наполненных стабилизированных композиций до УФ-старения и после УФ-старения в течение 50 ч. На микрофотографиях отчетливо видны волокна наполнителя, распределенные в объеме полимера. Поверхность пленки гладкая, без видимых дефектов. На поверхности состаренной пленки обнаруживаются некоторые неоднородности, вызванные воздействием УФ-облучения. В то же время трещин, нарушения целостности поверхности пленки не выявлено.

Заключение. На основании полученных результатов можно сделать вывод об эффективности ранее неиспользуемых стабилизаторов для подавления процессов фотоокислительной деструкции в наполненных композициях, что подтверждается проведенными исследованиями физико-механических характеристик полимерных композиций, а также методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Литература

1. Mechanical properties of polymers containing fillers / Z. Gao [et al.] // J. of Polymer Science. Part B: Polymer Physics. – 1999. – Vol. 37, № 2. – P. 155–172.
2. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
3. Химические добавки к полимерам: справочник / под ред. И. П. Масловой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
4. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
5. Аскадский, А. А. Компьютерное моделирование полимеров: в 3 т. / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – Т. 1: Атомно-молекулярный уровень. – 544 с.
6. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. – 604 с.

Л. А. Попова, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
В. В. Яценко, доцент; Н. М. Кузьменок, доцент

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ В КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

The article deals to study stabilizing efficiency of the different joins in polyolefin's composition. The rough estimation of stabilizer's compatibility with polyethylene has been made. The influence of the introduced additives on ability to save physico-mechanical characteristics of composition after photooxidative ageing has been shown. The relative lengthening at breakup and toughness at sprain have been determined. Spectral studies of polyethylene's composition have been given. The results of studies were compared with results of compositions on base of the industrial stabilizer Benzon OA. Physico-mechanical characteristics of compositions have been remained on enough high level after UF irradiation during 50 hours. The paper shows that as stabilizer against photooxidative destruction of polyethylene 3-(2-metil-2,3-epoxipropionil)-4-phenyl-4,5-dihydro-(1H)-pirazol and polydisulfide of oxalildigidrazine can be used.

Введение. В настоящее время в условиях постоянного роста конкуренции на рынке, производители полимерных материалов стараются достичь как можно более высокого качества создаваемой ими продукции. В этом случае важными показателями сравнения качества выступают не только физико-механические характеристики используемых материалов, но и их долговечность. Поэтому стабилизация полимеров является неотъемлемым направлением в развитии индустрии полимеров, что подтверждается постоянно создаваемыми новыми соединениями, использующимися в качестве стабилизаторов [1–3].

Данная работа посвящена вопросам стабилизации полиолефинов. Полиолефины очень восприимчивы к воздействию УФ-излучения и окислению кислородом воздуха [4]. Для защиты от действия света применяются светостабилизаторы, действие которых основано как на поглощении фотохимически активной компоненты солнечного света или на дезактивации возбужденных молекул, уже поглотивших квант света, так и на торможении реакций, индуцированных светом. Используют также светостабилизаторы, разрушающие или дезактивирующие фотохимически активные примеси и продукты фотореакций.

В некоторых случаях старение полимера автокаталитически ускоряется под влиянием продуктов деструкции. Если деструкцию полимера инициируют или катализируют «агрессивные» вещества, содержащиеся в окружающей среде в крайне низких концентрациях, например озон, то небольшие концентрации добавок могут в течение длительного времени защищать внутренние слои полимера. Кроме снижения общей скорости старения, действие стабилизаторов может быть основано на снижении скоростей отдельных, особенно нежелательных с практической точки зрения, стадий этого процесса или на устранении некоторых его последствий.

При хранении в нестабилизированном состоянии в зависимости от доступности кислорода, воздействия света физико-механические

свойства, особенно деформируемость изделий, из полиолефинов ухудшаются. При повышенных температурах может происходить усиление фотодеструкции. Поэтому стабилизация полиолефинов является актуальной задачей современной промышленности.

Целью данной работы явилось изучение стабилизирующей эффективности новых соединений в композициях полиолефинов.

Основная часть. Ранее нами были изучены в качестве стабилизаторов фотоокислительной деструкции ряд соединений класса полидисульфидов [5]. В данной работе рассматриваются новые, ранее не использованные в качестве стабилизаторов пятичленные гетероциклические соединения: 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1H)-пиразол и 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1H)-пиразол.

Известно, что некоторые ди- и тризамещенные пиразолы являются физиологически безвредными термо- и светостабилизаторами полимеров, в частности стабилизаторы сополимеров винилиденхлорида и полиолефинов, обладают металлодезактивирующим и УФ-абсорбирующим действием. Некоторые производные имидазолина применяются в качестве пластификаторов и стабилизаторов ПВХ, повышающих термостабильность и адгезионную способность полимера [6].

Объектом исследования выступали композиции на основе полиэтилена высокого давления марки 15803-020 и ряда стабилизаторов. Для стабилизации полиэтилена (ПЭ) использовали ряд веществ, а именно: 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1H)-пиразол (стабилизатор 1), 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1H)-пиразол (стабилизатор 2), полидисульфид оксалилдигидразина, Бензон ОА [7]. Бензон ОА является промышленным стабилизатором и приводится нами для сравнения с исследуемыми новыми соединениями.

В данной работе для прогноза совместимости стабилизаторов с ПЭ использовался параметр растворимости Гильдебранда δ [8]. Полученные результаты расчета параметра Гильдебранда для используемых веществ представлены ниже:

ПЭ	17,7
Полидисульфид оксалилдигидразина	34,0
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол	21,8
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол	22,1

Показателем совместимости полимера и стабилизатора согласно расчетам является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает следующее неравенство $(\delta_p - \delta_n) \leq 8$. Из приведенных значений параметра растворимости Гильдебранда видно, что для всех стабилизаторов, кроме полидисульфида оксалилдигидразина, данное неравенство выполнимо. Следовательно, эти стабилизаторы обладают хорошей совместимостью с ПЭ.

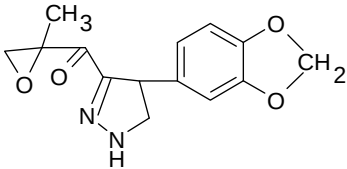
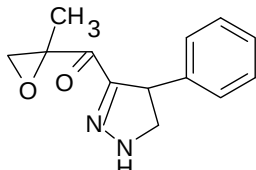
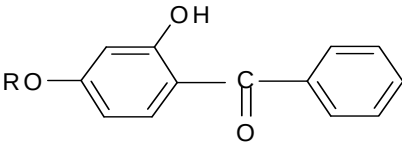
Основные характеристики стабилизаторов приведены в табл. 1.

Стабилизаторы вводились в ПЭ методом вальцевания при температуре 120–140°C, время вальцевания составляло 1–2 мин. Технологические параметры вальцевания были постоянны для всех композиций и обеспечивали получение гомогенизированной массы. Из полученного вальцованного материала прессовались пленки толщиной 120 мкм. Из пленок вырезались стандартные образцы для испытаний на разрывной машине РМИ-60. В соответствии с ГОСТ 11262–80 определялись прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после старения. Фотостарение проводилось облучением ртутно-кварцевой лампой ПРК-50, образцы экспонировались на расстоянии 400 мм при включенной приточно-вытяжной вентиляции.

Необходимо отметить, что значения температур плавления исследуемых стабилизаторов меньше, чем температура разложения полиэтилена. Это обстоятельство позволяло осуществлять смешение ПЭ со стабилизаторами, находящимися в расплавленном состоянии, обеспечивая равномерность распределения добавки по всему объему полимера.

Таблица 1

Характеристика стабилизаторов

Название стабилизатора, химическая формула	Температура плавления, °C	Молекулярная масса, г/моль
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол 	116–122	274
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол 	124–127	230
Полидисульфид оксалилдигидразина $\left[\text{HN}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{S}-\text{S}- \right]_n$ $n = 10-20$	175–178	1458–2978
Бензон ОА (V)  $R = \text{от } \text{C}_7\text{H}_{15} \text{ до } \text{C}_9\text{H}_{19}$	Жидкость, $T_{\text{к}} = 170^\circ\text{C}$	312–340

По результатам исследований (табл. 2) был рассчитан коэффициент старения как отношение относительного удлинения при разрыве для композиции после старения к относительному удлинению при разрыве до старения. Полученные значения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве сопоставляются с соответствующими результатами для промышленного стабилизатора Бензона ОА. Значения относительного удлинения практически не изменяются после ускоренного старения в течение 50 ч у композиций, стабилизированных 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразолом. При использовании 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола в количестве 0,5% коэффициент старения равен 1. Прочность при растяжении также изменяется незначительно и остается близкой к первоначальному ее значению при концентрациях стабилизатора 0,3 и 0,5%. Полученные данные превышают значения для промышленного стабилизатора Бензона ОА. При введении в полиэтилен 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола, сходного по строению с предыдущим стабилизатором, наблюдается, однако, ухудшение физико-механических показателей. При использовании полидисульфида оксалилдигидразина физико-механические свойства композиций ПЭ остаются на достаточно высоком уровне после облучения УФ в течение 50 ч.

С помощью метода инфракрасной спектроскопии определялась интенсивность процесса фотостарения на NEXUS ИК-Фурье спектрометре компании NICOLET [9]. Нами были исследованы ИК-спектры композиций необлученного ПЭ со стабилизатором 1 и ПЭ, облученного УФ в течение 50 ч. Данные ИК-спектра необлученного образца: интенсивные полосы поглощения при 2920 и 1452 см⁻¹ отвечают соответственно ва-

лентным и деформационным колебаниям связей С–Н в насыщенных алкильных радикалах.

Частота 2330 см⁻¹ отвечает за валентные колебания СН₂-групп. Ряд полос в области 1000–1200 см⁻¹ свидетельствует о валентных колебаниях связи С–О. Частоты 1377 и 1303 см⁻¹ можно отнести к веерным колебаниям СН₂-групп, так как они находятся на границах прогрессии полос веерных колебаний СН₂-групп в нормальных углеводородах (1175–1415 см⁻¹). Сглаженный дублет в области 719 см⁻¹ можно отнести к маятниковым колебаниям СН₂-групп. Полосы 934 и 888 см⁻¹ отвечают за деформационные колебания связи N–H. Широкая интенсивная полоса поглощения при 3369 см⁻¹ отвечает за валентные колебания N–H-группы, что соответствует химическому строению стабилизатора. Появление этих пиков подтверждает наличие стабилизатора в пленке.

Вызывает интерес интенсивность полосы поглощения при 1717 см⁻¹, которая свидетельствует о протекании окислительных процессов в пленке, так как соответствует наличию карбонильной группы.

При сравнении полосы поглощения при 1717 см⁻¹ до и после старения исследуемой композиции очевидно, что до старения эта полоса на спектре выражена очень слабо, в то время как после облучения в течение 50 ч оптическая плотность полосы поглощения увеличивается. Это свидетельствует о протекании интенсивных окислительных процессов при облучении УФ в течение 50 ч. Но при рассмотрении оптической плотности полосы, соответствующей содержанию карбонильной группы, у чистого ПЭ, облученного УФ в течение 50 ч, очевидно, что она гораздо более значительна, чем для исследуемой композиции на основе 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола (табл. 3).

Таблица 2

Фотостарение стабилизированных композиций ПЭ

Стабилизатор	[C], % мас.	Время экспозиции, ч				Коэффи- циент старения
		0		50		
		ε _{pp} , %	σ _{pm} , МПа	ε _{pp} , %	σ _{pm} , МПа	
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)- 4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5- дигидро-(1 <i>H</i>)-пиразол	0,3	380	7,3	250	6,6	0,67
	0,5	400	9,1	220	6,5	0,55
3-(2-метил-2,3-эпоксипропио- нил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1 <i>H</i>)- пиразол	0,1	490	9,2	460	8,5	0,94
	0,3	500	8,9	490	8,2	0,98
	0,5	480	8,6	480	8,4	1
Полидисульфид оксалилдигидра- зина	0,1	440	14,9	415	5,6	0,94
	0,3	440	11,1	410	12,1	0,94
	0,5	460	14,2	420	11,3	0,89
Бензон ОА	0,2	450	9,0	420	8,5	0,93
	0,5	455	9,0	530	8,4	0,95

Кинетика процесса фотостарения

Стабилизатор	Время экспозиции, ч	Оптическая плотность поглощения	Площадь пика, отн. ед.
ПЭВД нестабилизированный	0	0,144	1,796
	50	0,282	9,647
ПЭВД + стабилизатор 1	0	0,010	0,324
	50	0,181	6,998

Полученные данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол при введении его в композиции ПЭ замедляет процессы фотоокислительной деструкции, что подтверждается данными физико-механических испытаний.

Заключение. Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод, что наибольшей стабилизирующей активностью обладают композиции на основе 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола и полидисульфида оксалилдигидразина. Этот вывод подтверждается двумя независимыми методами: методом инфракрасной спектроскопии и методом испытания на растяжение.

Литература

1. Photooxidation retardants. II. Spectra-structure correlations of new additives from 3-oxo-3-phenyl-*N*-(2-pyridyl)-propanamide for use as photooxidation retardants in polymers / M. A. Hanna [et al.] // *Acta Polymerica*. – 1990. – Vol. 41, № 6. – P. 354–360.
2. Synthesis of new polymeric stabilizers for polymers / J. Q. Pan [et al.] // *J. of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 78, № 2. – P. 403–411.
3. Органические производные пентавалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов (Обзор) / А. Х. Шаов [и др.] // *Пластические массы*. – 2004. – № 12. – С. 21–30.
4. Photooxidation and statabilization of photooxidized polyethylene and of its monopolymer blends / F. P. La Mantia [et al.] // *J. of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 91, № 4. – P. 2244–2255.
5. Яценко, В. В. Изучение свойств композиций на основе полиэтилена высокого давления и стабилизаторов класса полидисульфидов / В. В. Яценко, Н. Р. Прокопчук, Л. А. Попова // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органич. в-в*. – 2007. – Вып. XV. – С. 48–51.
6. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
7. Химические добавки к полимерам: справочник / под ред. И. П. Масловой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
8. Аскадский, А. А. Компьютерное моделирование полимеров: в 3 т. / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – Т. 1: Атомно-молекулярный уровень. – 544 с.
9. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. – 604 с.

А. Ф. Мануленко, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
А. В. Евсей, ассистент; Е. М. Курило, студентка

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИСХОДНЫХ ГРАНУЛ КОЛЛОИДНЫМИ РАСТВОРАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Influence of silica colloidal solutions on physico-mechanical and technological properties of PA6 was investigated. The results show that the saturation of dried to the 0,15% residual humidity initial PA6 granules with the 1–5% silica colloidal solutions before processing into a product using the method of moulding under pressure leads to the substantial increase of service characteristics of the developed composites. It allows to expand the sphere of modified PA6's application as a constructional material.

Введение. В настоящее время при разработке полимерных материалов с новыми порой уникальными свойствами прослеживается тенденция постепенного ограничения использования метода синтеза и применения других способов создания таких материалов. Достаточно широкое распространение получил метод модификация полимеров с целью направленного изменения их свойств. При этом применяется не только химическое и структурное (физическое) модифицирование, но и получение полимер-полимерных и наполненных композиций, а также комплексное модифицирование [1].

Одним из перспективных направлений последних лет в технологии получения композиционных полимерных материалов с комплексом улучшенных или новых свойств является применения нанокompозитов [2]. Достижение заданных свойств композитов осуществляется введением в полимерную матрицу модификаторов, состоящих из неорганических наночастиц (оксиды, нитриды, карбиды, силикаты и т. д.). Однако при создании нанокompозитов возникает необходимость решения проблем, связанных с несовместимостью органических и неорганических компонентов, а также неравномерностью распределения наночастиц в полимерной матрице.

Основная часть. Целью настоящей работы является изучение возможности использования коллоидных растворов в качестве модификаторов гетероцепных полимеров и исследование свойств этих полимеров модифицированными коллоидными растворами диоксида кремния.

В данной работе проблему равномерного распределения наномодификатора в объеме полимерной матрицы предложено решить, используя метод диффузионного насыщения гранул гетероцепных полимеров, обладающих гигроскопичностью, коллоидными растворами диоксидов.

В качестве гетероцепного полимера для исследования использовали полиамид ПА6-210/310 (ТУ РБ 5000048054.019–2003), а в качестве модификаторов – промышленно выпускаемые коллоидные растворы диоксида кремния: «Этилсиликат-40» – массовая доля диоксида кремния 38–42% (ЭТС-40) и «Сиа-

лит-20» – массовая доля диоксида кремния 20–22% (СА-20).

Композиции готовили следующий образом: высушенные до содержания остаточной влаги 0,15% гранулы полимера выдерживали в течение 48 ч при температуре 20°C в водных растворах ЭТС-40 и СА-20 концентрации 1, 3, 5%, содержащих соответственно 0,4, 1,2, 2,0 и 0,2, 0,6, 1,0% SiO₂. После насыщения гранулы отделяли от раствора, выдерживали на воздухе в течение 24 ч, а затем подвергали сушке в сушильном шкафу с температурой (100 ± 5)°C до содержания остаточной влаги 0,15%.

Образцы для исследования изготавливали на шнековом термопластавтомате. Определение физико-механических показателей полученных композиций проводили по действующим стандартным методикам.

В процессе проведения исследований на стадии изготовления образцов отмечено, что температура переработки композиций, зафиксированная по приборам термопластавтомата, возросла с 220°C для исходного ПА6-210/310 до 280°C для ПА6-210/310 обработанного 5%-ными коллоидными растворами.

Изучение физико-механических свойств полученных композиций (рис. 1–4) показало, что разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), ударная вязкость образцов с надрезом (α_n), изгибающее напряжение при статическом изгибе ($\sigma_{из}$), а также модуль упругости при растяжении (E_p) имеют тенденцию к повышению с ростом концентрации SiO₂ в обрабатываемых составах.

Показатели твердости и плотности композиций практически не изменяются в зависимости от концентрации SiO₂, а относительное удлинение при растяжении имеет тенденцию к снижению (см. таблицу).

Такой характер изменения физико-механических характеристик исследованных композиций является неожиданным, поскольку для кристаллических полимеров изменение физико-механических свойств в основном обусловлено изменением степени кристалличности. Повышение степени кристалличности приводит к повышению прочности, твердости, стойкости к ударным нагрузкам [3].

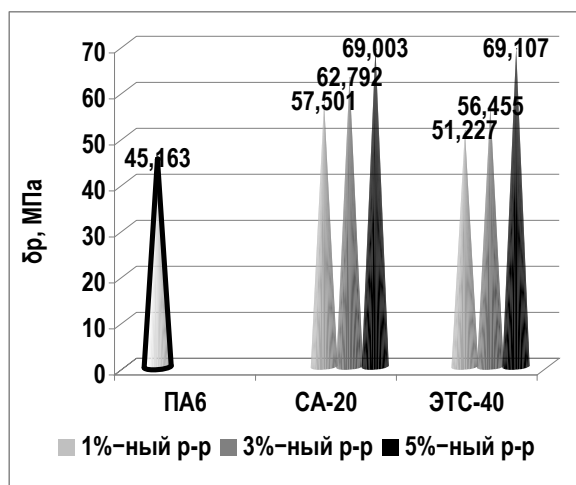


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от процентного содержания модифицирующей добавки

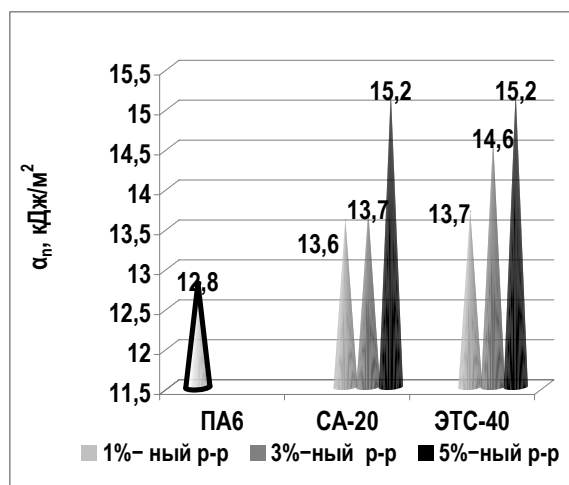


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости образцов с надрезом от процентного содержания модифицирующей добавки

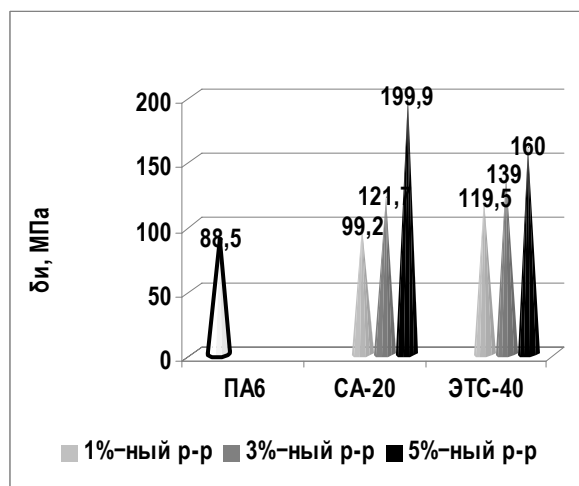


Рис. 3. Зависимость изгибающего напряжения при статическом изгибе от процентного содержания модифицирующей добавки

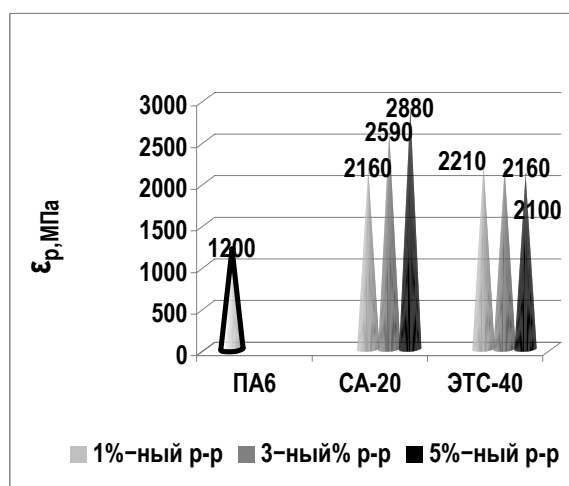


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при растяжении от процентного содержания модифицирующей добавки

Однако проведенные рентгено-структурные исследования (рис. 5) показали неизменность степени кристалличности исходного ПА6 и композиций, обработанных коллоидными растворами SiO_2 .

Наиболее чувствительным показателем изменения структуры материала при исследовании и контроле эксплуатационных свойств полимеров является измерение изгибающего напряжения при статическом изгибе и ударной вязкости образцов с надрезом [4].

Для ЭТС-40 переход в коллоидное состояние с последующим переводом в золь SiO_2 осуществляется гидролизом. Одновременно с реакцией гидролиза протекают реакции поликонденсации с последующим образованием полисилоксанов сшитой разветвленной или сетчатой структуры [6].

В результате химического взаимодействия функциональных амидных групп ПА6 и модификатора возможно образование редких пространственных сшивок макромолекул поли-

мерной матрицы, что приводит к повышению физико-механических свойства композиционного материала, и в частности σ_p , α_n , $\sigma_{и}$, ϵ_p , а также к некоторому снижению ϵ .

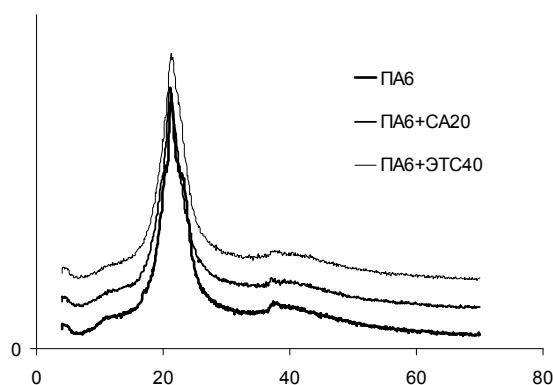


Рис. 5. Степени кристалличности исходного ПА6 и композиций, обработанных коллоидными растворами SiO_2

Таблица
**Физико-механические свойства ПА6,
обработанного коллоидными растворами
с различным содержанием SiO₂**

Состав	Твердость <i>H_Б</i> , МПа	Плот- ность ρ , г/см ³	Относитель- ное удлине- ние ϵ , %
ПА6	20,0	1,145	150
ПА6 + СА 1%-ный р-р	19,8	1,244	52
ПА6 + СА 3%-ный р-р	20,1	1,114	10
ПА6 + СА 5%-ный р-р	21,8	1,125	15
ПА6 + ЭТС 1%-ный р-р	21,1	1,097	10
ПА6 + ЭТС 3%-ный р-р	26,8	1,116	63
ПА6 + ЭТС 5%-ный р-р	28,1	1,126	10

Закключение. Таким образом, показано, что введение в матрицу гетероцепных полимеров

коллоидного SiO₂ позволяет регулировать эксплуатационные характеристики материалов.

Литература

1. Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов / под ред. А. Г. Сироты. – Л.: ОНПО «Пластполимер», 1986. – 210 с.
2. Нанокмпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения: монография / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. В. А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.
3. Технология полимерных материалов / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия. 2008. – 544 с.
4. Beizail, M. Verarbeiter und Stabilisierung Polyolifinen / M. Beizail, S. H. Zaidi // Kunststoffe. – 1974. – Vol. 22, h. 4. – S. 171–172.
5. Мартынов, Н. В. Аналитические особенности формирования структуры керамической оболочки в литье по выплавляемым моделям / Н. В. Мартынов, В. О. Елельянов, А. А. Бречко. – СПб.: Ин-т машиностроения, 2005. – 180 с.
6. Васильев, В. А. Физико-химические основы литейного производства / В. А. Васильев. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Е. Баумана, 1984. – 216 с.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

At present metallocene catalysts are used for synthesis of polymers. Metallocene catalysts contain a valency unsaturated atom of a metal. The molecule of the monomer forms a covalent bond with this atom – that is a stage of the beginning of the chain growth. Further stereoregular addition of monomer molecules forms polymers with different degrees of stereoregularity. Depending on the structure of the ligand of different composition can be obtained (syndiotactic, atactic, isotactic). The paper gives an example of a mechanism of producing isotactic polypropylene on an ethenyl-di-indenylzirconium dichloride.

Введение. В настоящее время в ускоренном темпе расширяется сфера исследования и применения в промышленном масштабе новых катализаторов, называемых металлоценами по аналогии с катализаторами Циглера – Натта и ферроценами [1]. Атом металла в молекуле катализатора является электрофильным центром и обычно находится в закрытом объеме. Доступ мономеров к этому центру происходит по единственному возможному пути. Поэтому термин металлоцен часто заменяется на более широкий по смыслу – «Single-site», т. е. катализатор с единым центром полимеризации на металле.

Первые опыты по разработке, производству и применению металлоценовых катализаторов датируются началом 1990-х гг. В настоящее время создан ряд модификаций катализаторов, которые позволяют получать полимеры различной степени стереорегулярности, отличающиеся повышенной прочностью, легкостью, прозрачностью, свойствами жестких пластмасс или эластомеров и эластопластов. Уникальные свойства металлоценов позволяют использовать для процессов полимеризации не только традиционное сырье – алкены и диены, но также и полярные мономеры, в частности циклоолефины, стирол и алифатические кетоны.

В настоящее время в промышленном масштабе производятся линейный полиэтилен низкой плотности и полипропилен, выпуск которых к 2010 г. достигнет 11 млн. т.

Основная часть. Катализаторный комплекс металлоцена состоит из трех компонентов: металлоорганическая часть, сокатализатор и носитель, необходимый для осуществления реакции в твердой фазе. Катализаторный комплекс обычно включает традиционные металлы: цирконий, титан, ванадий, палладий, т. е. металлы переменной валентности, которые «запускают» стадию роста полимерной цепи.

На долю металлоорганического комплекса приходится всего 1–2% от общего веса катализатора. Сокатализатор, который призван усиливать действие переходных металлов, используется в большом избытке и вносит существенный вклад в стоимость каталитической системы.

Механизм действия металлоценовых катализаторов изучен недостаточно и определяется размером электронной оболочки металла и сте-

реохимическими факторами. Одними из наиболее исследованных являются каталитические системы на основе циркония – цирконоцены.

На рис. 1 приведена формула цирконоцена, в котором заряд атома циркония +4 скомпенсирован двумя инденильными лигандами и двумя атомами хлора. Этиленовый мостик жестко скрепляет ароматические лиганды и способствует достижению необходимой ориентации инденильных колец.

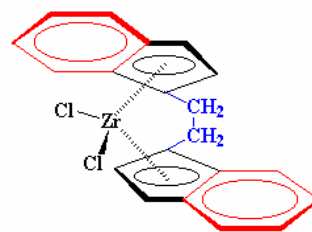


Рис. 1. Структурная формула ди-инденил-ди-хлорцирконоцена

Для перевода катализатора в рабочее состояние требуется сокатализатор – метилалюмооксан (МАО), который также является полимером с атомом алюминия в основной цепи. МАО может существовать в виде различных структур – линейной, циклической и линейной тетракоординированной (наиболее активной).

Принцип действия сокатализатора пока мало изучен, однако известно, что активность МАО зависит от степени координации, природы растворителя и использования добавок различных алюминийорганических соединений.

На рис. 2 показано что при взаимодействии цирконоцена с МАО два атома хлора замещаются на метильные группы, а затем отщепляется еще одна CH_3 -группа.

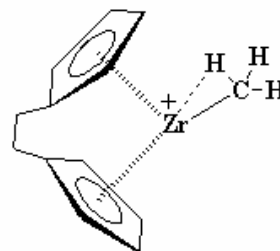


Рис. 2. Образование α -агостической связи в цирконоцене

Таким образом, при соотношении металлоцен : сокатализатор = 1 : 4000 образуется рабочая каталитическая система, которая содержит α -агостическую связь. При этом возникает циклическое трехчленное переходное состояние, в котором цикlopentadiенильные кольца раскрываются, как створки раковины моллюска.

Ниже рассмотрен механизм стереорегулярной полимеризации пропилена. Молекула мономера образует с реакционным центром катализатора донорно-акцепторный комплекс, который, очевидно, возникает в результате взаимодействия π -связывающей орбитали алкена и незаполненной d -орбитали циркония (рис. 3).

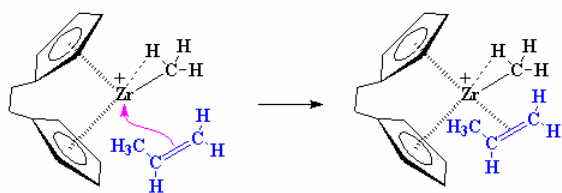


Рис. 3. Образование донорно-акцепторного комплекса

Далее происходит смещение электронов, перестройка молекулярного комплекса и образование четырехчленного переходного состояния. При этом молекула мономера за счет ковалентных связей внедряется в пространство между электронодефицитным цирконием и метильной группой, т. е. эта стадия соответствует началу роста цепи (рис. 4).

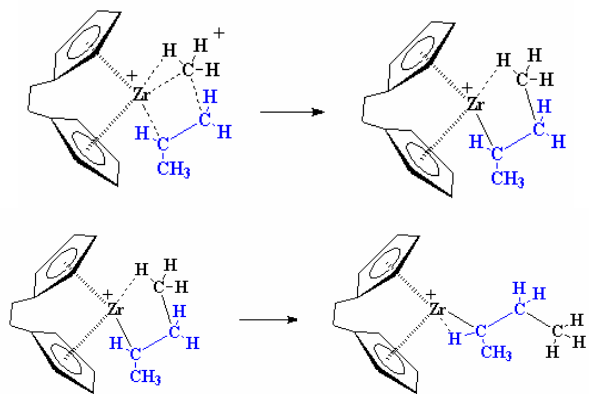


Рис. 4. Образование комплекса циркония с алкеном через циклическое переходное состояние

В результате многократного повторения описанного выше процесса формируется молекула изотактического полипропилена. Это становится возможным в результате того, что метильная группа мономера всегда направлена в сторону, противоположную от инденильного лиганда [2].

Значительную роль в создании полимерных цепей различной степени регулярности играют стереохимические особенности строе-

ния металлоценовых катализаторов. Так, в молекуле ди(2-фенилинденил)-цирконоцена ароматические лиганды могут свободно вращаться относительно σ -связи, поскольку они не скреплены алкильными мостиками. В этом случае молекула катализатора может принимать различные стереохимические формы: находиться некоторое время в рацемической форме, а затем переходить в мезо-форму как это показано на рис. 5, а и б.

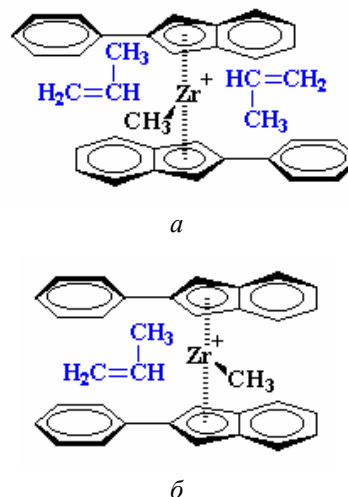


Рис. 5 Ориентация мономера при взаимодействии с рацемической формой (а) и мезоформой (б) ди(2-фенилинденил)-цирконоцена

Рацемическая форма цирконоцена обеспечивает образование изотактического полипропилена, так как ориентация мономера по отношению к ароматическим лигандам жестко ограничена. Молекула мономера может подходить к электрофильному центру только таким образом, когда метильная группа направлена в сторону, противоположную от инденильного лиганда. Если катализатор находится в мезоформе, ориентация мономера может быть произвольной. Метильная группа молекулы мономера располагается частично в сторону инденильного лиганда, частично в противоположную сторону. Это приводит к образованию атактического полипропилена с нерегулярным расположением алкильного заместителя. В результате реакции полимеризации в присутствии смешанных стереохимических форм ди(2-фенилинденил)-цирконоцена образуется блочный полипропилен, в цепи которого чередуются изотактические и атактические блоки. Такой полимер обладает свойствами эластомера, точнее термопластичного эластомера, т. е. эластопласта [3].

Заключение. Открытие и применение металлоценовых катализаторов является важнейшим этапом в развитии химии полимеров

после выдающихся разработок К. Циглера и Дж. Натта. Дальнейший прогресс в этой области связан с вовлечением новых типов мономеров, в частности, таких как высшие α -олефины и полярные мономеры, на основе которых можно существенно расширить ассортимент синтезируемых полимеров широкого спектра действия. Металлоценовые катализаторы с различным строением ароматических лигандов и различными стереохимическими особенностями позволяют получать регио- и стереорегулярные полимеры с новыми структурами и комплексом уникальных эксплуатационных свойств.

Литература

1. Kaminsky, W. The discovery of metallocene catalyst and their present state of the art / W. Kaminsky // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2004. – Vol. 42. – P. 3911–3921.
2. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts / L. Resconi [et al.] // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, № 4. – P. 1253–1345.
3. Особенности изоспецифической полимеризации пропилена в массе при использовании ансамблевого катализатора, представляющего собой смесь рацемических и мезоизомеров / П. М. Недорезова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 3. – С. 1–8.

А. В. Николайчик, ассистент; Н. Р. Прокопчук, профессор; И. К. Лещинская, инженер

МОДИФИКАЦИЯ ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННО ПРОИЗВОДИМЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

The present research is devoted to updating industrially made in Belarus alkyd and melaminalkyd paints with nanocarbon modifiers of a domestic production. Have been developed alkyd and melaminalkyd paint and varnish materials for creation of high-quality coverings with improved physicomechanical, adhesive and protective properties. Nanocarbon material laws of influence of the qualitative and quantitative contents are established on characteristics paint and varnish materials and coverings. Results of the given research allow to prolong durability of surfaces protected by paint and varnish coverings and can be applied with success in mechanical engineering, civil and industrial construction.

Введение. Развитие промышленности неизбежно требует создания новых лакокрасочных материалов с заданным комплексом свойств. Наиболее простой и эффективный путь регулирования свойств лакокрасочных материалов (ЛКМ) и покрытий – введение различных модификаторов. Модификаторами для полимерных композиционных материалов могут служить практически все существующие и созданные материалы. Особый интерес в настоящее время представляют нанодисперсные материалы, имеющие перспективность использования в качестве высокоэффективных добавок к лакокрасочным материалам.

Ранее нами было проведено исследование влияния углеродных наночастиц на структуру и свойства непигментированных лакокрасочных материалов, производимых в Республике Беларусь, результаты которого указывают на возможность и целесообразность такой модификации. С учетом собственного и мирового опыта в области нанотехнологий в лакокрасочных материалах нами была предпринята попытка модификации пигментированных лакокрасочных материалов отечественного производства углеродными наноматериалами (УНМ).

В связи с этим цель работы – исследовать возможность и определить целесообразность модификации наиболее перспективных промышленно производимых в Республике Беларусь пигментированных ЛКМ поликонденсационного типа – алкидных и меламиналкидных эмалей – углеродными наноматериалами, которые являются побочными продуктами отечественного производства, а также изучить влияние количественного и качественного содержания наномодификаторов на структуру и свойства модифицируемых материалов и покрытий.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны меламиналкидные и алкидные эмали производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида), использующиеся на предприятиях по окраске автомобильных деталей, а также в гражданском и промышленном строительстве.

В качестве углеродных наноматериалов были использованы углеродные нанотрубки (УНТ), алмазосодержащая шихта (АШ-А) и ультрадисперсный алмаз (УДА), основные характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики использованных в работе УНМ

Наименование УНМ	Технология изготовления	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Изготовитель
Углеродные нанотрубки (УНТ)	Реакция смеси Н ₂ , СО и N ₂ в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении	40–200 (диаметр), 1500–5000 (длина)	100–150	Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, г. Минск
Алмазосодержащая шихта (АШ-А)	Детонационный синтез энергией взрыва смесевых зарядов тротил-гексогена в вакуумных камерах	4–6	350–450	НП ЗАО «Синта», г. Минск
Ультрадисперсный алмаз синтетический (УДА)	Детонационный синтез энергией взрыва смесевых зарядов тротил-гексогена в вакуумных камерах	3–10	350–500	ЗАО «Астим», г. Гродно

При проведении данного исследования мы учитывали сложность введения тонкодисперсных частиц в полимерную матрицу и для обеспечения их дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения в ЛКМ использовали обработку поверхности частиц в сочетании с применением современной диспергирующей техники.

Лакокрасочные композиции, содержащие наночастицы, получали путем введения в лакокрасочный материал расчетного количества наномодификатора с последующим перемешиванием до однородной массы на бисерной мельнице. Установлено, что наноуглеродные материалы хорошо совмещаются с исследованными пигментированными материалами, при продолжительном хранении не расслаиваются и хорошо формируются в пленки.

Из растворов отливали пленки на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп), жестяные (черная полированная жость) и стеклянные подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Отверждали композиции или в естественных условиях (алкидные эмали), или при повышенной температуре в термощкафу (меламиноалкидные эмали). Для изучения свойств материалов до и после модификации использовали действующие на территории Республики Беларусь стандартные методики для испытания лакокрасочных материалов и покрытий.

Общеизвестно, что наноматериалы широко используются в качестве функциональных до-

бавок, существенно повышающих механические свойства полимерных материалов и покрытий, особенно необходимых для авиационных и автомобильных ЛКМ [1].

Именно поэтому представляло интерес исследовать влияние УНМ на свойства меламиноалкидных пигментированных материалов, в частности эмаль МЛ-12.

Меламиноалкидная эмаль МЛ-12 белого цвета – эмаль горячей сушки, предназначенная для окраски предварительно загрунтованных металлических поверхностей сельхозтехники и автотранспорта. Результаты испытания основных эксплуатационных свойств модифицированных и немодифицированного меламиноалкидных покрытий приведены в табл. 2.

Результаты испытания основных эксплуатационных свойств модифицированных меламиноалкидных покрытий и немодифицированного образца позволяют выделить наиболее эффективную нанодобавку – алмазосодержащую шихту, введение которой увеличивает наиболее ценное свойство лакокрасочного материала – адгезию с 1 до 0 баллов (наивысшая адгезия по методу решетчатых надрезов). Ультрадисперсный алмаз также можно считать эффективной добавкой к эмали МЛ-12, поскольку с ее введением в меламиноалкидную лакокрасочную систему увеличиваются твердость покрытия и адгезия, хотя и в менее значительной степени по сравнению с АШ.

Таблица 2

Технические свойства покрытий на основе меламиноалкидной эмали МЛ-12, модифицированной УНМ

Наименование системы	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл, не более
МЛ-12	0,17	50	Более 100	1	1
МЛ-12 + АШ-А					
МЛ-12 + 0,05% мас.	0,12	42	Более 100	1	1
МЛ-12 + 0,1% мас.	0,15	48	Более 100	1	1
МЛ-12 + 0,25% мас.	0,16	50	Более 100	1	0
МЛ-12 + 0,5% мас.	0,18	52	Более 100	1	0
МЛ-12 + УДА					
МЛ-12 + 0,05% мас.	0,19	54	45	1	1
МЛ-12 + 0,1% мас.	0,20	55	45	1	1
МЛ-12 + 0,25% мас.	0,22	56	50	1	1
МЛ-12 + 0,5% мас.	0,23	60	85	1	0
МЛ-12 + УНТ					
МЛ-12 + 0,05% мас.	0,16	48	45	1	1
МЛ-12 + 0,1% мас.	0,15	48	50	1	1
МЛ-12 + 0,25% мас.	0,14	45	55	1	1
МЛ-12 + 0,5% мас.	0,13	42	80	2	1

Примечание. Чем ниже значения прочности при изгибе и адгезии, тем выше показатели.

Однако следует отметить некоторое снижение эластичности покрытия, которая для лакокрасочных покрытий оценивается прочностью при ударе и изгибе. Введение в меламиноалкидную систему углеродных нанотрубок не представляется целесообразным, поскольку это приводит к неизменяемости, а в большинстве случаев и к падению свойств получаемых покрытий. Для систем МЛ – УДА и МЛ – АШ оптимальной концентрацией нанодобавки является 0,5% мас.

Представляло интерес проверить действие наночастиц на свойства универсальных лакокрасочных материалов, используемых не только в автомобиле- и станкостроении, но и в строительстве. Поэтому была проведена модификация алкидной пентафталевой эмали ПФ-266, предназначенной для покрытия полов, углеродными нанотрубками и алмазосодержащей шихтой. Результаты проведенной модификации приведены в табл. 3.

В сравнении с меламиноалкидными модификация алкидных ЛКМ углеродными наноматериалами позволяет более существенным образом изменять (улучшать) комплекс физико-химических свойств формируемых покрытий. Это вполне объяснимо, поскольку известно, что один и тот же наполнитель или модификатор может по-разному влиять на структуру и свойства различных пленкообразующих веществ. Вероятно, проявление большей эффективности УНМ в случае внедрения их в алкидную матрицу можно объяснить более сильным межмолекулярным взаимодействием в меламиноалкидном полимерном материале. Наиболее эффективно применение наполнителей в полимерах с гибкими макромо-

лекулами, т. е. с низким уровнем межмолекулярного взаимодействия [2].

Так, даже углеродные нанотрубки, которые не улучшали, а еще и снижали некоторые свойства в меламиноалкиде, при добавлении их в универсальную алкидную эмаль ПФ-266 улучшают прочность при ударе.

Модификация эмали ПФ-266 алмазосодержащей шихтой носит подобный характер. Введение оптимальных концентраций обеих добавок приводит к увеличению прочности при изгибе, косвенно характеризующего величину эластичности покрытия, в 2,5 раза.

При использовании в качестве модификатора алкидного покрытия углеродных нанотрубок имеет место допинговый эффект, заключающийся в том, что наиболее эффективное модифицирующее влияние наночастиц проявляется при введении малого («допингового») количественного содержания нанодобавки (до 0,05 % мас.). Вероятно, это связано с размерами и формой наночастиц углеродных нанотрубок, представленных на рис. 1, которые позволяют макромолекулам проникать внутрь этих трубок и не участвовать в процессах отверждения. И если в небольшом количестве это явление положительно сказывается на формировании оптимальной сетчатой структуры, то при увеличении концентрации углеродного наноматериала блокируется слишком большое количество групп, которые должны участвовать в процессах отверждения, что приводит к образованию дефектных участков в отвержденном материале и, следовательно, к некоторому падению эксплуатационных свойств модифицированного покрытия.

Таблица 3

Технические свойства покрытий на основе пентафталевой эмали ПФ-266, модифицированной УНМ

Наименование системы	Показатели				
	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл, не более
ПФ-266	0,21	189	25	1	1
ПФ-266 + УНТ					
ПФ-266 + 0,05% мас.	0,16	100	60	1	1
ПФ-266 + 0,1% мас.	0,10	71	35	1	2
ПФ-266 + 0,25% мас.	0,14	71	35	1	2
ПФ-266 + 0,5% мас.	0,13	71	30	1	3
ПФ-266 + АШ-А					
ПФ-266 + 0,05% мас.	0,04	38	35	1	1
ПФ-266 + 0,1% мас.	0,05	35	40	1	0
ПФ-266 + 0,25% мас.	0,06	34	50	1	0
ПФ-266 + 0,5% мас.	0,07	30	60	1	0

Примечание. Чем ниже значения прочности при изгибе и адгезии, тем выше показатели.

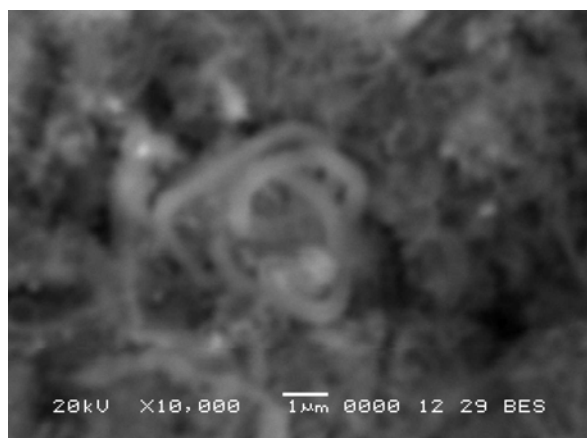


Рис. 1. Электронные снимки углеродных нанотрубок

Установлено, что увеличению адгезионных свойств как алкидных, так и меламиналкидных ЛКМ способствуют алмазные дисперсные материалы АШ и УДА, тогда как введение УНТ приводит к некоторому снижению адгезии в обоих случаях.

Повышение адгезионной прочности в случае использования УДА и АШ прогнозируемо и, скорее всего, определяется высокоразвитой поверхностью вводимых наноматериалов и одновременно адсорбцией их на активных центрах твердой поверхности, что в конечном итоге приводит к усилению полимера в адгезионном слое. Исключение составляют углеродные нанотрубки, которые имеют противоположный характер влияния на это свойство. Объяснение заключается, вероятно, в определенной форме данного наноматериала, обуславливающей блокирование реакционных групп макромолекул, и в сравнительно невысокой удельной поверхности данного наномодификатора. Как правило, чем более высокоразвитой поверхностью обладают твердые добавки, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие на поверхности контакта и эффективнее воздействие модификатора на свойства полимерного материала. Именно этим можно объяснить более высокий уровень свойств покрытий при модификации их алмазными нанодобавками с высокой удельной поверхностью порядка $350\text{--}500\text{ м}^2/\text{г}$, нежели УНТ, $S_{\text{уд}}$ которого равняется $100\text{--}150\text{ м}^2/\text{г}$.

Малая величина адгезии, обусловленная применением в качестве модификатора углеродных нанотрубок с определенной формой и размерами наночастиц и недостаточно высокой удельной поверхностью, приводит к некоторому ухудшению защитных свойств пентафталевых покрытий (табл. 4).

Так, при введении в состав ПФ-266 0,5% мас. УНТ водопоглощение увеличивается с 8 до 15,7% в сутки (почти в 2 раза), что соответствует снижению адгезии с 17 до 8 см, также примерно вдвое. Аналогичная корреляция

наблюдается и для МЛ-12: чем выше адгезия, тем выше водозащитные свойства и ниже водопоглощение. Модификация меламиналкидного покрытия алмазосодержащей шихтой приводит к усилению адгезионной прочности и, как следствие, снижению водопоглощающей способности материала. Кроме того, повышение водозащитных свойств в этом случае объясняется тем, что вода движется в лакокрасочной системе через пленкообразующее, частицы твердого модификатора удлиняют ее путь, что, в свою очередь, эквивалентно увеличению толщины немодифицированной пленки.

Таблица 4

Водозащитные свойства пентафталевых и меламиналкидных покрытий, модифицированных УНМ

Содержание модификатора, % мас.	Водопоглощение покрытия за 1 сут, %	
	ПФ-266 + УНТ	МЛ-12 + АШ-А
0	8,0	8,8
0,05	8,9	6,7
0,1	11,6	4,5
0,25	14,3	2,6
0,5	15,7	2,5

Из анализа мировой литературы известно, что нанодобавки могут значительно увеличивать стойкость к истиранию лакокрасочных покрытий. В связи с этим было проведено исследование абразивостойкости разработанных материалов, результаты которого приведены на рис. 2.

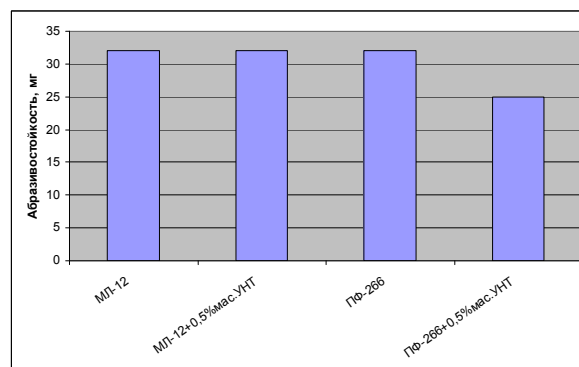


Рис. 2. Абразивостойкость алкидных и меламиналкидных покрытий

Как видно из рис. 2, абразивостойкость меламиналкидного покрытия при его модификации наночастицами не изменяется, тогда как введение 0,5% мас. УНТ в алкидную эмаль повышает стойкость к истиранию покрытия на 22%, что представляет большой практический интерес по причине использования эмали ПФ-266 для покрытия полов.

Механизм воздействия наноразмерных углеродных модификаторов на свойства алкидных и меламиналкидных покрытий состоит, по-видимому, из двух аспектов. С одной стороны, введение нанодобавок в рецептуру ЛКМ приводит к изменению характера структурообразования покрытий за счет взаимодействия пленкообразующего с нанодобавками. Вероятно, алкидные и меламиналкидные олигомеры имеют способность адсорбироваться на поверхности УНМ, где имеется большое количество активных центров: ребра и углы микрокристаллитов, а также повышенная электронная плотность. Такое взаимодействие блокирует часть групп, которые в отсутствие нанодобавок должны участвовать в процессах отверждения олигомеров. Это приводит к снижению густоты химической сетки и формированию новой наиболее эффективной сетчатой структуры, фрагменты которой обладают некоторой гибкостью. Для таких покрытий характерно оптимальное соотношение между плотностью химической сетки и содержанием нереализованных функциональных групп, способных к взаимодействиям с наноматериалами с образованием сетки физических связей. В такой системе образовавшиеся связи полимер – наноматериал при деформации разрушаются и вновь восстанавливаются в новом положении, в результате чего наблюдается повышение прочности при ударе покрытий, косвенно характеризующей эластичность.

Сильное химическое взаимодействие в меламиналкидном материале препятствует более полному физическому взаимодействию с нанодобавками, приводит к образованию более рыхлой упаковки макромолекул в полимерной матрице и, соответственно, не позволяет увеличивать физико-механические свойства покрытий в такой значительной степени, как в случае модификации алкидных пентафталевых покрытий.

Некоторое снижение густоты химической сетки алкидного и меламиналкидного материала при их модификации наночастицами доказано результатами исследования способности модифицированных покрытий и немодифицированных образцов к набуханию в ксилоле. Выявлено, что модифицированные алкидные и меламиналкидные системы обладают более высокой равновесной степенью набухания, что обусловлено,

по всей видимости, образованием несколько более редкой трехмерной сетки в рассмотренных покрытиях при их модификации, причем с увеличением концентрации наномодификатора, степень набухания закономерно повышается.

С другой стороны, введение в полимерный материал малых добавок веществ, химически с ним не взаимодействующих, может оказывать влияние на морфологию надмолекулярной структуры, которая для редкосшитых полимеров мало отличается от таковой для линейных полимеров. В редкосшитых сетчатых полимерах могут быть реализованы все морфологические структуры (глобулы, сферолиты, кристаллиты, фибриллы), характерные для линейных полимеров [1]. Выполненные электронные микрофотографии покрытий показывают, что, являясь зародышеобразователями кристаллизации, наночастицы способствуют формированию мелкодендритной структуры, обнаруженной в модифицированном меламиналкидном материале, и, тем самым, повышают деформационно-прочностные показатели покрытия.

Закключение. В результате проведенных исследований была определена принципиальная возможность и целесообразность модификации поликонденсационных промышленно производимых пигментированных в Республике Беларусь ЛКМ углеродными наноматериалами.

Разработаны алкидные и меламиналкидные пигментированные лакокрасочные материалы для создания высококачественных покрытий с улучшенными деформационно-прочностными, физико-механическими, адгезионными и защитными свойствами.

Результаты данного исследования позволяют продлить долговечность защищаемых лакокрасочными покрытиями поверхностей и могут с успехом применяться в гражданском и промышленном строительстве.

Литература

1. Верхованцев, В. В. Наноматериалы в технологии ЛКП / В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 20–23.
2. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1980. – 216 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

The article is devoted to research of the influence of add curing in the environment of the liquid heat-carrier on structure and properties of vulcanizates on the basis of NBR rubber with peroxide curing group. To increase the performance of rubber technical items alongside with perfection of designs and technologies of their manufacturing the great value has improvement of vulcanized rubber quality. One of the method of improvement of some physico-mechanical and operational properties of rubber products, it is used two-stage curing of elastomers. Polyethylene glycol with molecular weight 400 as the heat-carrier is chosen. It is established, that the best complex of properties of rubbers is achieved at thermo staling in polyethylene glycol at 140°C during 60 minutes. As a result the stable network of strong C–C-cross-links, which provides a low level of compression set accumulation, is formed.

Введение. Резина благодаря специфическим своим свойствам (высокая эластичность, амортизационная способность, хорошее сопротивление износу, тепло- и морозостойкость, маслбензостойкость, стойкость к действию агрессивных сред и др.) является важнейшим конструкционным материалом в современном машиностроении.

Ассортимент резинотехнических изделий (РТИ) чрезвычайно велик и постоянно расширяется. Надежность и долговечность технических устройств во многом зависит от качества эластомерных изделий. Нарушения работоспособности уплотнителей могут привести к отклонениям показателей работы машин, а также к большим экономическим потерям.

Наряду с традиционными способами вулканизации формовых РТИ все большее применение находят непрерывные способы вулканизации с использованием ускоренных электронов, жидких теплоносителей и других сред, а также двухстадийные методы с разделением процессов формования и вулканизации. Так, вулканизация в расплаве нитрит-нитратных солей с предварительным формованием в пресс-форме обеспечивает улучшение всех физико-механических показателей в сравнении с прессовыми изделиями [1].

В качестве теплоносителей в резиновой промышленности широко используют насыщенный водяной пар, горячий воздух, перегретую воду под давлением, расплавы солей, твердые материалы, находящиеся в псевдоожоженном состоянии, и некоторые другие теплоносители [2]. Для вулканизации резиновых заготовок в ваннах открытого типа часто применяют высококипящие органические жидкости: глицерин, ксилитан, этиленгликоль, полигликоли, а также жидкие кремнийорганические соединения и расплавы неорганических солей.

Большое распространение в качестве теплоносителя нашла эвтектическая смесь нитрит-нитратных солей (KNO_3 – 53%, NaNO_3 – 7%, NaNO_2 – 40%), известная в технической литературе как сплав СС-4, или NTS, компоненты которого – дешевые и доступные соли. Недос-

татком теплоносителя является высокая температура плавления (142,5°C), которая позволяет проводить вулканизацию при температуре 170–250°C. Кроме того, механический унос (0,78 г/дм³) нитрит-нитратных солей значительно выше, чем унос других теплоносителей, что объясняется хорошей смачиваемостью (краевой угол смачивания при 200°C составляет 45 град) поверхности резины расплавом солей и достаточно высокой вязкостью расплава (6,34 сП при 230°C). Этот недостаток наиболее широко применяемого теплоносителя создает серьезные проблемы: необходимо решать вопросы эффективного удаления остатков соли с изделия, экологической рекуперации теплоносителя из промывных вод и систематической догрузки сухих солей в ванну вулканизатора. Вследствие низкой растворимости расплава в воде требуется значительный расход воды для промывки готового изделия после вулканизации от остатков расплава. В связи с тем что плотность сплава СС-4 (табл. 1) превышает плотность резины (1100–1500 кг/м³), для погружения профиля в расплав необходимо применять стальные погружные ленты. Возникающая при этом подъемная сила прижимает изделие к поверхности транспортера, что приводит к большой деформации изделий сложного профиля, а также тонкостенных и полых профилей. Для устранения этих недостатков разработаны конструкции вулканизаторов с поливом и с двухслойным жидким теплоносителем. Следует отметить, что использование данного теплоносителя при температуре более 250°C делает процесс вулканизации пожароопасным [2].

Основная часть. Современное автомобилестроение предъявляет все более высокие требования к свойствам комплектующих формовых РТИ, эксплуатирующихся в широком диапазоне температур и давлений с одновременным воздействием агрессивной окружающей среды. Кроме того, от уплотнительных эластомерных изделий требуется высокий гарантированный ресурс работы и хранения в течение длительного времени, а также легкость монтажа как при автоматизированной сборке автомобилей, так и в полевых условиях без дополнительной смазки.

Известно [3], что термостатирование уплотнительных РТИ (например, колец круглого сечения в воздушной среде) улучшает их эксплуатационные свойства, однако не решает проблему выполнения монтажных требований. Исходя из вышеперечисленных требований, было изучено влияние термостатирования в жидкой среде на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) с серной и пероксидной вулканизирующей группой.

В качестве жидкой среды был выбран полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400 (ПЭГ-400) [4], представляющий собой бесцветную или с желтоватым оттенком, прозрачную, вязкую жидкость с незначительным характерным запахом. Анализ литературных данных показывает, что полиэтиленгликоль широко применяется в составе антиадгезионных смазочных композиций, которые снижают коэффициент трения между трущимися поверхностями [5].

Сравнительный анализ показателей полиэтиленгликоля [6, 7] и наиболее распространенного теплоносителя – сплава СС-4 [8, 9] приведен в табл. 1.

Таблица 1
Сравнительные показатели теплоносителей

Показатель	Расплав солей СС-4	ПЭГ-400
Плотность, кг/м ³	2150	1125
Термостойкость, °С	500	320
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,43	0,23
Теплоемкость, кДж/(кг·°С)	1,4	2,1
Растворимость в воде при 25°С, %	55	100
Токсичность	Нетоксичен	Нетоксичен

Полиэтиленгликоль также обладает высокой температурой кипения (250°С), низкой температурой размягчения (от –6 до –8°С), коррозионностойкостью, инертностью к резиновым смесям и каучукам, минимальной пожаро- и взрывоопасностью, хорошей растворимостью в большинстве органических растворителей, исключая парафины.

В ранее проведенных исследованиях было показано, что физико-механические показатели резин с серной вулканизирующей группой ухудшаются с увеличением температуры от 100 до 140°С и продолжительности термостатирования в жидкой среде [10].

В данной работе исследовалось влияние полиэтиленгликоля на структуру и свойства резин на основе БНК с пероксидной вулканизирующей системой, изготовленных по ТУ РФ 2512-013-46521402-2003 [11]. Исследуемые резины применяются для производства формовых уплотнителей неподвижных соединений, работающих при статической и динамической деформациях в интервале температур от –60 до +170°С. Кроме того, резины обладают повышенной тепло- и морозостойкостью, сниженным уровнем накопления остаточных деформаций при сжатии (ОДС) и набуханием в рабочих средах, а также стойкостью к взрывной декомпрессии. Данные резины в отличие от серийных аналогов обеспечивают 15-летний срок эксплуатации изделий [11].

Количественный состав исследуемой резиновой смеси представлен в табл. 2.

Таблица 2
Состав резиновой смеси

Ингредиент	Содержание в резиновой смеси, %
СКН-28	39,4
Технический углерод	47,2
Пластификатор	7,9
Вулканизирующие агенты	4,4
Прочие	1,1
<i>Итого</i>	100

Кинетику процесса вулканизации исследуемых резин изучали по реометрическим кривым, снятым на приборе ODR 2000 фирмы Alpha Technology в соответствии с ГОСТ 12535–84.

Результаты исследования кинетики вулканизации эластомерной композиции на основе БНК представлены в табл. 3. По результатам исследования кинетики вулканизации нами было выбрано время достижения оптимальной степени вулканизации на 70% – t_{70} , равное 5,75 мин.

Таблица 3
Результаты испытания резиновой смеси на виброреометре ODR 2000

Минимальный крутящий момент, дН·м	Максимальный крутящий момент, дН·м	Время t_{50} достижения заданной степени вулканизации, мин	Время t_{70} достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Время t_{90} достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Время достижения максимальной скорости вулканизации, мин
16,49	67,37	3,53	5,75	7,91	2,54

Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе при температуре $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ и времени t_{70} . Затем осуществляли термостатирование в жидком теплоносителе при температуре 140°C в течение 20, 40, 60 и 90 мин.

Для определения физико-механических показателей вулканизатов использовали стандартные методики.

Термостатирование в жидкофазной среде при 100°C не оказывает существенного влияния на физико-механические показатели термообработанных резин. Однако при повышении температуры теплоносителя до 140°C наблюдается улучшение основных показателей резин (табл. 4). Так, с увеличением продолжительности термостатирования относительное удлинение при разрыве исследуемых резин возрастает примерно на 30%, что свидетельствует о том, что вулканизаты не подвергаются процессам деструкции.

Как известно, одним из основных преимуществ пероксидной вулканизации является низкий уровень накопления ОДС [12]. Ранее было установлено, что термостатирование вулканизатов с серной вулканизирующей системой не приводит к уменьшению уровня накопления ОДС [10]. В связи с этим представляло интерес

изучить влияние жидкого теплоносителя на уровень накопления ОДС у вулканизатов, полученных с использованием пероксидных сшивающих систем. Испытания проводили на образцах цилиндрической формы, подвергая их 20%-ному сжатию в среде воздуха при 150°C в течение 24 ч в соответствии с ГОСТ 9.029–74.

Результаты исследования ОДС исходной и термообработанных резин представлены на рисунке.

На величину ОДС, как указывают авторы [12], большое влияние оказывает размер сегмента, расположенного между узлами вулканизационной сетки. При достаточно большой длине сегментов, т. е. при малой плотности поперечного сшивания, между цепями макромолекул возникают слабые межмолекулярные связи, которые под действием высоких температур и деформаций легко распадаются и образуются в новых местах, фиксируя напряженное состояние, что отрицательно сказывается на уровне остаточных деформаций сжатия. Образование более плотной сетки поперечных химических связей затрудняет реализацию межмолекулярных физических взаимодействий, а следовательно, способствует более полному восстановлению образца после снятия нагрузки.

Таблица 4

Влияние режимов термостатирования в полиэтиленгликоле на физико-механические свойства вулканизатов

Режим термостатирования	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шор А, усл. ед.
Исходная резина [11]	13,5	110	73
t_{70}	12,4	120	69
20 мин	13,9	130	71
40 мин	14,4	140	71
60 мин	14,9	140	71
90 мин	15,0	145	72

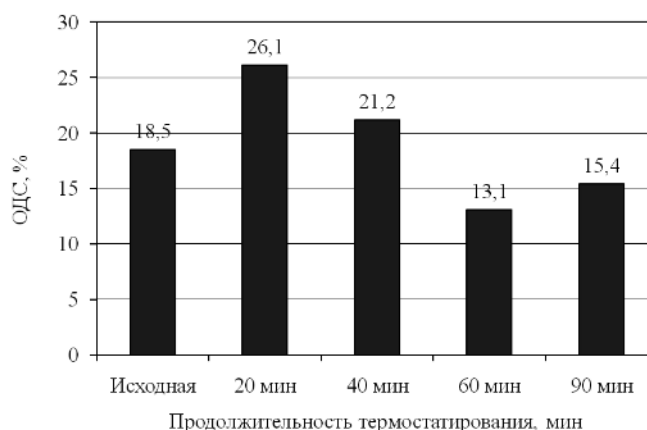


Рисунок. Влияние продолжительности термостатирования в жидком теплоносителе на ОДС вулканизатов

Вероятно, этим предположением можно объяснить снижение уровня накопления ОДС у вулканизатов с пероксидной вулканизирующей группой при увеличении продолжительности термостатирования, что свидетельствует об образовании более плотной сетки прочных поперечных связей. Как видно из рисунка, минимальный уровень накопления ОДС наблюдается у образцов резин, термостатированных в течение 60 мин, и составляет 13,1%, что на 5,4% меньше, чем у исходной резины. Дальнейшее повышение продолжительности термостатирования приводит к незначительному росту накопления ОДС, что можно объяснить, вероятно, протеканием вторичных реакций, но в то же время уровень накопления ОДС остается ниже, чем у исходных образцов.

Стойкость резин к воздействию жидких агрессивных сред определяли по изменению массы после воздействия агрессивной среды в соответствии с ГОСТ 9.030–74. Известно, что стойкость резин к агрессивным средам повышается с увеличением концентрации поперечных связей, поскольку последняя затрудняет диффузию агрессивной среды в полимер. Из разных типов поперечных связей в вулканизатах наиболее устойчивыми к действию агрессивных сред являются связи –С–С–, менее стойки моно- и дисульфидные связи и наименее стойки полисульфидные и эфирные связи. Все процессы, ведущие к увеличению неоднородности вулканизационной сетки, неблагоприятно влияют на стойкость резин к агрессивным средам.

В ходе исследований установлено, что при термостатировании в жидкой среде значения равновесной степени набухания термообработанных образцов резин не выходят за пределы значения для исходного образца.

Заключение. Таким образом, в ходе исследований установлено, что наилучший комплекс свойств вулканизатов на основе БНК с пероксидной вулканизирующей группой достигается при термостатировании в среде полиэтиленгликоля в течение 60 мин. При этом образуется стабильная сетка прочных С–С-связей, которая обеспечивает низкий уровень накопления ОДС.

Авторы выражают благодарность Генеральному директору ООО «РЕАМ-РТИ» И. С. Пятову и его сотрудникам за постановку исследовательской задачи, финансирование работ, помощь в проведении испытаний и обсуждении результатов.

Литература

1. Двухстадийный процесс вулканизации колец круглого сечения с использованием расплава солей / З. С. Волкова [и др.] // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1979. – № 4. – С. 12–14.
2. Осошник, И. А. Производство резиновых технических изделий: учеб. пособие / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутин, О. В. Карманова; под общ. ред. Ю. Ф. Шутилина. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. – 972 с.
3. Обеспечение озоностойкости РТИ из резин на основе БНК путем их модификации / И. С. Пятов [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 14.
4. Стандарт 91/155/ЕЭС. Полиэтиленгликоли. – Clariant, Германия. – 2007.
5. Антиадгезионная смазочная композиция: а. с. СССР 921875, МКИ³ В 29 Н 21/ 04, С 08 L 71/00 / М. Д. Ойхберг, Т. Н. Тугаринова, Н. Г. Клименко, В. Е. Конкин. – № 2914090/23–05; заявл. 23.04.80; опубл. 23.04.82 // Бюл. № 15. – Изобретения. – 1982. – № 43 – С. 28.
6. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / редкол.: В. А. Кабанов (гл. ред.) [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – С. 427–430.
7. Дымент, О. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О. М. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников; под общ. ред. О. Н. Дымента. – М.: Химия, 1976. – 376 с.
8. Попов, А. В. Непрерывные процессы производства неформовых резиновых изделий / А. В. Попов, А. В. Соломатин. – М.: Химия, 1977. – 144 с.
9. Четкин, А. В. Высокотемпературные теплоносители / А. В. Четкин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1971. – 496 с.
10. Козинец, Е. П. Альтернативные способы вулканизации резиновых изделий / Е. П. Козинец // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 110–113.
11. Смесь резиновая невулканизованная марки РС-26 ч: ТУ РФ 2512-013-46521402-2003. – Введ. 12.05.2003. – М.: Машиностроение, 2003. – С. 15.
12. Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю. В. Коровина [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 4–7.

И. В. Кузьмин, зам. начальника производства формовой техники ОАО «Беларусьрезинотехника»;
Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник; Е. И. Щербина, профессор;
М. Е. Лейзероник, начальник сектора ЦЛ ОАО «Беларусьрезинотехника»;
В. В. Русецкий, технический директор ОАО «Беларусьрезинотехника»

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВОДА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Development of processing of polymer materials is indissolubly connected with constant expansion of a raw-material base, perfection of quality of production and efficiency of its manufacture.

The main change reserves of the physic and mechanical characteristics of polymeric materials consist in their purposeful modifying, and consequently production of the polymeric materials with a complex of improved or new properties. Key stage of a technological circuit of polymeric compositions' manufacturing is a components' distribution in a polymeric matrix space. The more effectively carried out this stage the greater reliability it is possible to expect a coincidence of theoretically predictable properties of polymeric compositions with the experimentally produced. From this point of view of factors' research which are influencing on flow and physic and mechanical properties of a composition, represent significant practical interest.

Введение. Развитие переработки полимерных материалов неразрывно связано с постоянным расширением сырьевой базы, совершенствованием качества продукции и эффективности ее производства.

Основная часть. Целью проведенной нами работы было исследование влияния способа ввода ультрадисперсных модификаторов на свойства полиолефиновых термоэластопластов (ТЭП). Полиолефиновые ТЭП блок-сополимерной структуры представляют собой двухфазную систему, состоящую из двух несовмещающихся с термодинамической точки зрения гомополимеров. Для исследования был выбран в качестве полимерной матрицы этилен-октенный блок-сополимер с содержанием эластичного блока 35%. В качестве ультрадисперсных модификаторов были взяты: технический углерод (ТУ), белая сажа (БС), графит. В табл. 1 приведены физические характеристики ультрадисперсных модификаторов.

Таблица 1
**Физические характеристики
ультрадисперсных модификаторов**

Наименование модификаторов	Размер частиц, нм	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
Технический углерод	29–32	90
Белая сажа	23–34	85
Графит	10–200	77

Полимерный композит может быть получен тремя основными методами: в растворе, в расплаве и в процессе синтеза полимера. В данной работе для получения полимерных композитов использовался метод получения в расплаве.

Образцы для исследований формовали на термопластавтомате «KuASY 170/55». Степень

распределения модификаторов в полимерной матрице определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (IEOL ISM-5610 LV).

Ввод модификаторов в полимерную матрицу осуществляли тремя способами:

- методом опудривания гранул полимера;
- методом смешения гранул полимера с пастой модификатора;
- методом изготовления смесей в лабораторном резиносмесителе периодического действия при температурах 120–150°C с частотой вращения ротора 40–60 об/мин с последующем дроблением.

Смешение гранул полимера с модификаторами методом опудривания и пастой производили в лопастном смесителе.

При изучении свойств полученных композитов уделяли особое внимание распределению модификаторов в полимерной матрице и изменению физико-механических свойств полученных композитов.

Изучение распределения модификаторов в полимерной матрице имеет большое значение, так как свойства получаемых композитов напрямую зависят от их степени распределения в полимерной матрице.

В результате исследований было установлено, что оптимальная дозировка модификаторов – 5 мас. ч. Изменение основных физико-механических характеристик полученных композитов в зависимости от способа ввода модификаторов представлено табл. 2. Как видно из представленных данных, наибольшее влияние на увеличение прочностных и усталостных характеристик полученных композитов оказывает способ ввода модификаторов в виде пасты.

Процесс формирования полимерного композита протекает через ряд промежуточных стадий (рис. 1) [1].

1. На первой стадии полимер окружает агломераты модификатора.

2. На второй стадии полимер проникает в межслойное пространство модификатора, в результате чего происходит раздвижение слоев модификатора.

3. На третьей стадии происходит расслоение и дезориентация слоев модификатора (расшелушивание).

На самом деле, в получаемых полимерных композитах могут присутствовать все указанные структуры. Преобладание той или другой из них зависит от способа получения композита, от степени распределения модификатора в полимерной матрице.

Нами с помощью сканирующей электронной микроскопии было исследовано распреде-

ление модификаторов в полимерных композициях (рис. 2–4).

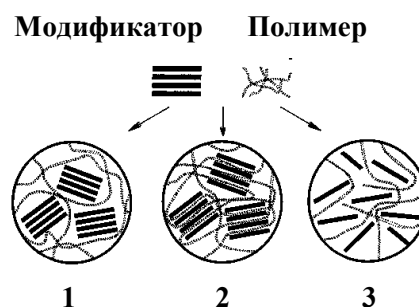


Рис. 1. Процесс формирования полимерного композита

Таблица 2

Физико-механические характеристики композиций на основе ТЭП м. 35

Показатель	ТЭП м. 35	Способ ввода модификаторов								
		Опудривание			В виде пасты			В резиносмеситель		
		Гра- фит	БС	ТУ	Гра- фит	БС	ТУ	Гра- фит	БС	ТУ
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,7	2,7	2,56	2,3	2,5	2,35	2,17	2,6	2,4	2,2
Плотность, кг/м ³	880	880	890	900	890	900	920	880	890	900
Твердость Шор А, ед. Шор А	77	79	82	88	81	86	92	81	84	90
Условная прочность при растяжении, МПа	9,4	10,2	11,4	11,2	11,9	12,3	11,8	11,7	11,9	11,6
Условное напряжение, МПа, при удлинении на 100%	3,0	3,4	3,3	3,0	3,8	3,4	3,1	3,7	3,4	3,2
200%	3,4	3,6	3,4	3,9	3,9	3,9	4,6	3,8	3,6	4,2
300%	4,0	4,4	4,1	4,3	4,7	4,2	4,6	4,5	4,4	4,6
400%	4,4	4,7	4,5	4,6	5,0	4,9	5,0	4,8	4,9	4,8
500%	5,6	5,9	5,9	5,9	6,5	6,3	6,5	5,9	6,1	6,4
Относительное удли- нение при разрыве, %	815	850	825	890	885	880	940	870	865	920
Вязкость по Муни при 120°C, ед. Муни	10	11	11	11	11	12	12	11	12	11
Сопротивление раздиру, Н/мм	36	37	37	38	41	39	43	39	39	41
Усталостная вынос- ливість при много- кратном растяжении на 150%, тыс. циклов	500	585	630	425	675	455	225	630	520	315

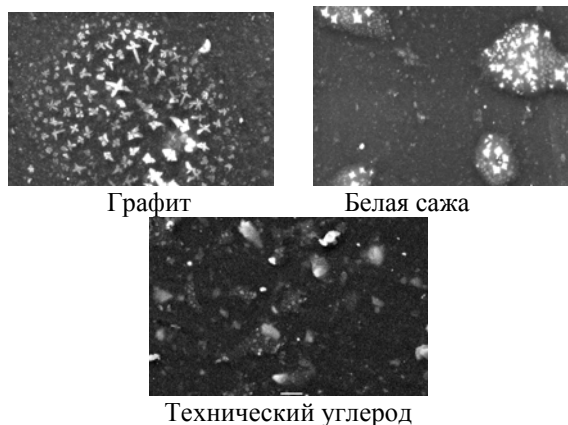


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки структуры образца ТЭП м. 35, способ ввода модификатора, *опудриванием*

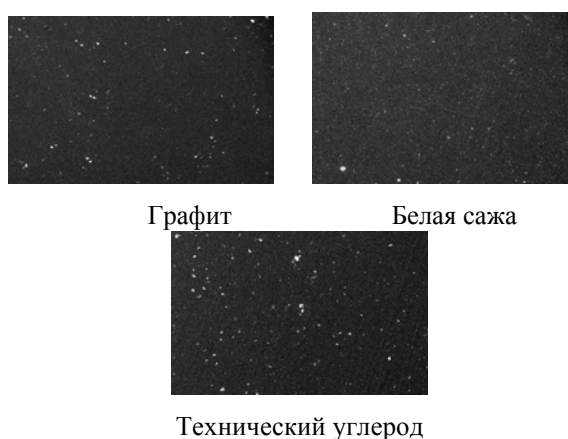


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки структуры образца ТЭП м. 35, способ ввода модификатора *в виде пасты*

Как видно из представленных данных, наилучшая степень распределения (гладкая поверхность образцов) была получена при введении модификаторов в виде паст. При введении модификаторов методом опудривания наблюдается образование агломератов модификаторов, межслойное расстояние которых, вероятно, могло уменьшиться по сравнению с первоначальным за счет сдавливания в процессе переработки. Очевидно, что при введении модификаторов в виде паст в полимерную матрицу происходит лучшее расслоение и дезориента-

ция слоев модификатора, что и обуславливает увеличение уровня физико-механических показателей полученных композитов [2].

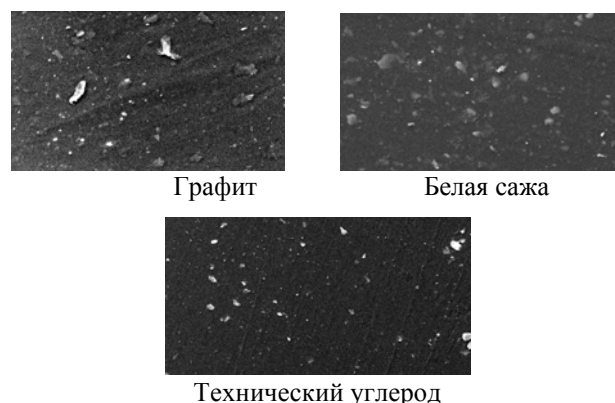


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки структуры образца ТЭП м. 35, способ ввода модификатора *в резиномеситель*

Заключение. Таким образом, на основании проведенной работы можно сделать вывод, что наиболее эффективным способом введения ультрадисперсных наполнителей является введение модификаторов в полимерную матрицу (ТЭП) в виде пасты. При таком способе ввода модификаторов достигается наиболее однородное диспергирование модификаторов в полимерной матрице и соответственно максимальное увеличение прочностных и усталостных характеристик получаемых композитов.

На ОАО «Беларусьрезинотехника» совместно с БГТУ были проведены работы по использованию полиолефиновых ТЭП при изготовлении защитных чехлов для автомобилестроения. Изготовлены опытные партии изделий из ТЭП, проведены стендовые и эксплуатационные испытания на РУП МАЗ, которые показали положительные результаты.

Литература

1. Giannelis, E. P. Nanotechnology and Futures Sensors / E. P. Giannelis // Sensor-2003. Proceeding. – P. 351–355.
2. Kornmann, H. Berglund Nanosystem technology for Probe-based Data Storage / H. Kornmann // MST news 2003. – № 3. – С. 10–12.

Э. Т. Крутько, профессор; Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник;
Е. И. Щербина, профессор; Т. С. Марусова, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Receiving of thermoplastic elastomers by the method of "dynamic vulcanization" is one of the perspectives way of creation new materials for rubber products. Their further use are connected with improved of the complex physical-mechanical properties.

The purpose of the given work is the research of the thermoelastoplastic compositions on the basis of the functional polyethylene. In this work as the objects of research was used the thermoelastoplastic, got from isoprene-butadiene rubber and high pressure polyethylene composition, modifying with m-phenylene-bis-maleamidacid. The paper demonstrates that isoprene-butadiene rubber compounds can be modified with functional polyethelene by m-phenylene-bis-maleamidacid. It was achived as a result of the conducted researches, that the modifying by functional ethylene thermoelastoplastic rubber product excel vulcanizates from rubber mixture on the level of physical-mechanical properties.

Введение. Композиционные материалы на основе смесей каучуков и термопластов, полученные методом «динамической вулканизации» (термопластичные вулканизаты – ТПВ), являются одними из наиболее перспективных полимерных материалов [1–3].

Производство и потребление термопластичных композиций в настоящее время наиболее динамично по сравнению с другими полимерными материалами. Так, уже сейчас их потребление за рубежом составляет более 15% мирового потребления каучуков и оценивается примерно в 560 тыс. т в год [4].

Необычное сочетание свойств ТПВ обусловлено наличием специфической двухфазной структуры (микрогелевые частицы сшитого каучука диспергированы в термопласте), в которой взаимодействие между фазами осуществляется за счет физических связей с образованием развитого граничного слоя переменного состава [5].

Размеры и строение граничного слоя определяют технологические и физико-механические свойства ТПВ и воспроизводимость свойств при повторной переработке [5].

Известно, что в смесях полимеров для взаимодействия фаз на межфазной границе возможно использование различных технологических добавок [6]. Среди таких добавок особый интерес представляют имидосодержащие соединения, например бис-малеинимиды, обладающие высокой реакционной способностью при повышенных температурах, что способствует формированию густосшитой сетчатой структуры в системе вулканизирующей группы, а также увеличению адгезионного взаимодействия между компонентами за счет наличия как неопредельной связи, так и активных функциональных групп.

Промежуточными продуктами при синтезе бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот путем низкотемпературного ацилирования

ароматических диаминов в диметилформамиде по методике, описанной в работе [6], являются бис-амидокислоты. Наличие в их структуре карбоксильных групп является предпосылкой более высокой реакционной способности по сравнению с бис-имидами и в соответствии с этим большей эффективности модифицирования.

Основная часть. Целью проводимой работы является разработка и исследование свойств термопластичной композиции на основе изопренового каучука с целью улучшения физико-механических показателей исследуемых композиций, а именно: снижения времени вулканизации, повышения сопротивления истиранию, сопротивления расслоению известной термопластичной композиции [7, 8] при сохранении на уровне других ее физико-технических показателей.

При проведении данного исследования разработана термопластичная композиция (табл. 1) на основе изопренового каучука, полиолефина и оксида цинка, которая в качестве полиолефина содержит полиэтилен высокого давления и низкомолекулярный полиэтилен, модифицированный 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой, и дополнительно бутадиеновый каучук, серу, тиурам, каптакс и синтетические жирные кислоты фракции C₁₇–C₂₁. Рецептура термопластичной композиции представлена в табл. 1.

Получение термопластичной композиции осуществляли на обогреваемых лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160П следующим образом. Смешивали изопреновый (46,9% мас.) и бутадиеновый (15,6% мас.) каучуки с полиэтиленом высокого давления (15,6% мас.) и низкомолекулярным полиэтиленом, модифицированным 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой (15,7% мас.) в вязкотекучем состоянии в течение 5 мин. В полученную смесь последовательно вводили оксид цинка (3,1% мас.) и синтетические жирные кислоты фракций C₁₇–C₂₁ (0,6% мас.).

Таблица 1

Рецептура термопластичной композиции

Компонент	Содержание, % мас.
Изопреновый каучук	24,2–46,9
Бутадиеновый каучук	8,1–15,6
Полиэтилен высокого давления	15,6–32,3
Низкомолекулярный полиэтилен, модифицированный 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой	15,7–32,2
Оксид цинка	1,6–3,1
Сера	0,6–1,3
Тиурам (тетраметилтиурамдисульфид)	0,5–0,9
Каптакс (2-меркаптобензтиазол)	0,2–0,3
Синтетические жирные кислоты фракции C ₁₇ –C ₂₁	0,3–0,6

Смесь подвергали динамической вулканизации с помощью серной вулканизирующей системы, содержащей 0,9% мас. тиурама, 0,3% мас. каптакса и 1,3% мас. серы, при температуре 140–150°C в течение 8–9 мин.

Формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе при температуре 160–170°C и давлении 10–15 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением.

Физико-механические показатели термопластичной композиции:

– условную прочность при разрыве, относительное удлинение при растяжении, остаточную деформацию после разрыва определяли по ГОСТ 270–75;

– сопротивление раздиру – по ГОСТ 262–73;

– твердость – по ГОСТ 263–75;

– эластичность по отскоку – по СТ СЭВ 108–74;

– истираемость – по ГОСТ 426–66.

Составы композиций и результаты их испытаний представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

Состав композиции

Ингредиент	Композиция для сравнения [8], % мас.	Предлагаемая композиция, % мас.		
		1	2	3
Изопреновый каучук	10,0	46,9	28,8	24,2
Бутадиеновый каучук	–	15,6	9,6	8,1
Полиэтилен высокого давления	–	15,6	28,8	32,3
Низкомолекулярный полиэтилен, модифицированный 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой (плотностью 645 кг/м ³)	–	15,7	28,9	32,2
Полипропилен	83,6	–	–	–
Оксид магния	0,04	–	–	–
Синтетические жирные кислоты фр. C ₁₇ –C ₂₁	–	0,6	0,4	0,3
Оксид цинка	1,0	3,1	1,9	1,6
Каптакс (2-меркаптобензтиазол)	–	0,3	0,25	0,2
Тиурам (тетраметилтиурамдисульфид)	–	0,9	0,6	0,5
Сера	–	1,3	0,75	0,6
Zn-диэтилдитиокарбомат	0,3	–	–	–
Тальк	5,0	–	–	–
Антиоксидант фенольного типа	0,07	–	–	–

Физико-механические показатели композиции

Физико-механические показатели	Композиция для сравнения [8], % мас.	Предлагаемая композиция, % мас.		
		1	2	3
Относительное удлинение при растяжении, %	540	420	470	450
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	15	16	15	15
Соппротивление раздиру, кН/м	28,0	78,0	82,0	84,0
Твердость по Шор А, усл. ед.	80,0	87,0	88,0	88,0
Эластичность по отскоку, %	26,0	42,0	44,0	46,0
Истираемость $n \times 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Дж}$	180,2	132,4	128,2	127,2
Соппротивление расслоению, Н/м	10,0	16,8	17,6	18,0
Оптимальное время вулканизации, мин, при температуре 143°C	20	10	13	14

Из данных табл. 2, 3 видно, что полученная термопластичная композиция обладает улучшенными физико-механическими показателями:

- сопротивление раздиру – 78–84 кН/м (у известной композиции 28,0 кН/м);
- эластичность по отскоку – 42–46% (у известной композиции – 26,0%);
- истираемость $(127,2\text{--}132,4) \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Дж}$ (у известной композиции $180,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Дж}$).

Таким образом, в результате исследований было установлено, что введение в состав композиции низкомолекулярного полиэтилена (ПЭВД), модифицированного бис-амидокислотой, вероятно, способствует повышению физического и химического взаимодействия компонентов на границе раздела фаз, обуславливая образование специфических структур в композициях, что приводит к улучшению физико-механических показателей материала на основе композитов каучук – термопласт.

Кроме того, при введении в состав композита ПЭВД низкой молекулярной массы, модифицированного реакционноспособным компонентом, содержащим реакционноспособные карбоксильные группы и непредельные связи, улучшаются технологические показатели, в частности наблюдается снижение почти вдвое оптимального времени подвулканизации при температуре 143°C с 20 до 10–14 мин.

Закключение. Таким образом, очевидно, что метод модификации на стадии переработки полимеров в готовые изделия имеет немало достоинств, основными из которых являются возможность введения модификатора требуемого

состава в количестве, необходимом в каждом конкретном случае, и возможность модификации смеси каучуков.

К модифицирующим добавкам предъявляется ряд требований: многофункциональность; промышленная доступность; высокая реакционная способность, позволяющая осуществлять процесс в сравнительно мягких условиях; малая токсичность; большая модифицирующая активность.

Литература

1. Шварц, А. Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
2. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг; под ред. Ю. К. Гудовского. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
3. Ван-дер-Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван-дер-Кревелен. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
4. Велан, Т. Литье под давлением термопластичных эластомеров / Т. Велан, Дж. Гофф // Полимеры и резина. – Т. 2, вып. 3. – 1991. – С. 32–40.
5. Донцов, А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
6. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]. – Минск: БГТУ, 2002. – 320 с.
7. Термопластичная композиция: патент США 5100947, МПК C08K 3/10, 1992.
8. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 287 с.

Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник; Т. Д. Свидерская, мл. науч. сотрудник;
Е. И. Щербина, профессор; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
Е. И. Цыбульская, студентка

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

This article is aimed at researching possible use of rubber industrial scrap, i.e. rubber crump, residue of panels and rubber reclaim. The paper has examined possible manufacture of polymeric composite materials for colour floor standing fryers with rubber reclaim and crump to be used as polymeric matrix. Elastomeric and compound materials manufactured on the basis of secondary raw polymers has been used as a research object of this work. It has been demonstrated that it is required to produce colour floor standing fryers from thin (~2 mm) color elastomer layer (with rubber content of ~10–15% of total amount of polymer and rubber reclaim and crump in the remainder) and black solid made out of waste-contained polymeric composition. It is necessary to replicate two layers: colour elastomer layer and solid. The colour floor standing fryers obtained can be used as floors in production facilities and as surface of coating of athletic fields.

Введение. Переработка вторичных материальных ресурсов, в частности вышедших из эксплуатации шин и других резиновых изделий, имеет большое технико-экономическое и экологическое значение. Рост потребности в природном сырье, становящемся все более дефицитным и дорогостоящим, требует изыскания путей его экономии. Одним из таких путей является переработка и использование вторичного сырья. Вопросу экономии материалов и использования вторичных ресурсов в настоящее время уделяют большое внимание. Поэтому важной задачей промышленности является максимально полное использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов как источника получения сырья и энергии, а также вместо первичного сырья в резиновой промышленности для изготовления деталей технологического назначения, изделий ширпотреб, хозяйственного обихода.

В связи с этим исследования по созданию новых материалов и изделий на основе отходов резинотехнических производств и утильных резин являются важными и актуальными. Представило интерес исследовать возможность полного исключения из состава эластомерных композиций каучука, создания на основе резиновой крошки полимерных композиций для изготовления резинотехнических изделий общего назначения [1–4].

Основная часть. Целью проводимой работы является создание и отработка рецептуры новых материалов с использованием отходов производств. В качестве объектов исследования использовались эластомерные композиционные материалы, изготовленные на основе вторичного полимерного сырья.

В работе исследовалась возможность полностью исключить из состава эластомерных композиций каучук, создать на основе резиновой крошки полимерные композиции для изготовления резинотехнических изделий общего назначения. В результате ранее проведенных иссле-

дований была разработана рецептура эластомерного материала и технология изготовления плит напольных черного цвета, а также были изготовлены и испытаны опытные образцы плит [3].

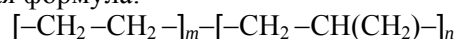
Далее была поставлена задача изготовления полимерных композиционных материалов для плит напольных цветных, в которых бы в качестве полимерной матрицы использовались регенерат и резиновая крошка.

Исследования совместимости полимерной фазы и пигментов показали, что пигменты хорошо совмещаются с полимерной матрицей. Однако полимерные композиции с использованием голубого (фталоцианинового) пигмента, представляющего собой органический краситель, нерастворимый в воде и органических растворителях (молекулярная масса – 576; плотность – 1600 кг/см³), не имели яркого и однородного цвета. Происходило выпотевание пигментов.

На данном этапе проводимой работы было принято решение изготавливать композиции для плит напольных цветных по другой технологии.

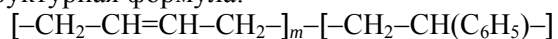
По разработанной новой технологии плиты напольные цветные следует изготавливать из тонкого эластомерного слоя и массива черного цвета. Для исследований использовали следующие ингредиенты:

– каучук этиленпропиленовый (СКЭПТ-60) – сополимер этилена с пропиленом, структурная формула:



(содержание пропилена 25–55% мас., молекулярная масса 80 000–250 000, температура стеклования от –58 до –62°C, плотность 850–870 кг/м³);

– каучук бутадиенстирольный (СКС-30-АРКМ-15) – сополимер бутадиена и стирола, структурная формула:



(молекулярная масса 200 000–250 000, плотность 904–980 кг/м³);

– регенерат – пластичный продукт переработки резины (отработавших шин и резиновых технических изделий, вулканизированных отходов), способный к повторной вулканизации;

– резиновую крошку – отходы механической переработки каучуксодержащих материалов размером 0,5 или 1 мм;

– наполнители – технический углерод марки П-803, доломитовая мука и сажа белая БС-100, отходы панелей (наполнители добавляют для улучшения технологических свойств резиновых смесей и снижения стоимости);

– нефтяной пластификатор ПН-6ш. В результате добавления пластификаторов снижается вязкость и возрастает пластичность, уменьшаются теплообразование и затраты энергии на изготовление и переработку резиновых смесей, повышается их сопротивление преждевременной вулканизации и снижается стоимость;

– мягчители – битум нефтяной БН 90/10 (улучшает технологические свойства резиновых смесей – снижает эластическое восстановление, повышает каркасность; снижает стоимость резиновых смесей), инден-кумароновую смолу, ангидрид фталевый;

– пигмент зеленый фталоцианиновый – органический краситель, нерастворимый в воде и органических растворителях, молекулярная масса 1093,0; плотность 1990 кг/см³.

Изготовление исследуемых композиций осуществляли на вальцах ЛВ 320 160/160.

Вулканизацию проводили серосодержащей вулканизирующей группой, в состав которой входят также: N,N-дитиодиморфолин – вулканизирующее вещество замедленного действия; N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц – ускоритель вулканизации); тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) – Тиурам Д – вулканизирующее вещество и ускоритель высокой активности; полимеризованный 2,2,4-триметил-

1,2-дигидрохинолин (ацетонанил Р) – защищает эластомерные композиции от теплового старения; 2-меркаптобензтиазол (Каптакс) – ускоритель средней активности, обеспечивает широкое плато вулканизации.

Вулканизацию образцов осуществляли на гидравлическом прессе в пресс-формах при температурах (130–170 ± 3)°С.

Условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительную остаточную деформацию после разрыва определяли по ГОСТ 270–75, твердость по Шору – по ГОСТ 263-75, температурный предел хрупкости – по ГОСТ 7912–74) [1–6].

По разработанной новой технологии плиты напольные цветные следует изготавливать из тонкого эластомерного слоя и массива черного цвета.

Эластомерный цветной слой сдублировали с массивом. Результаты проведенных исследований сведены в табл. 1, 2.

Анализируя полученные результаты (табл. 1), можно сделать вывод, что наилучшее сочетание физико-механических свойств установлено для образца 3.

В табл. 2 приведены физико-механические свойства образцов 6–12. Анализируя полученные результаты (табл. 2), можно сделать вывод, что наилучшее сочетание физико-механических свойств установлено для образца 8.

Проведенные исследования показали, что плиты напольные цветные необходимо изготавливать из двух композиций.

Верхний цветной слой (толщиной 1–2 мм) изготавливали на основе рецептур, физико-механические свойства которых приведены в табл. 3.

Массив черного цвета изготовлен из полимерных композиций, физико-механические свойства которых приведены в табл. 4.

Таблица 1

Физико-механические показатели композиций для изготовления массива

Показатель	Образцы				
	1	2	3	4	5
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. Шора	70	75	80	80	80

Таблица 2

Физико-механические свойства композиций для изготовления цветного слоя

Показатель	Образцы						
	6	7	8	9	10	11	12
Условная прочность при растяжении, МПа	5,9	6,3	6,8	6,9	7,0	7,2	7,5
Относительное удлинение при разрыве, %	350	340	320	310	300	290	280
Твердость по Шору А, ед. Шора	55	60	65	67	67	68	70
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	2,5	2,1	1,8	1,6	1,2	0,9	0,9

Таблица 3

Физико-механические свойства композиции цветного слоя

Показатель	Величина
Условная прочность при растяжении, МПа	6,8–7,5
Относительное удлинение при разрыве, %	300–320
Твердость по Шору А, ед. Шора	65–70
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	1,8–2,3

Таблица 4

Физико-механические свойства композиции для массива

Показатель	Величина
Условная прочность при растяжении, МПа	2,4–3,5
Относительное удлинение при разрыве, %	69–75
Твердость по Шору А, ед. Шора	65–80

По результатам проведенных экспериментальных исследований на ОАО «Беларусьрезинотехника» в 2007 г. были изготовлены опытные образцы изделий плит напольных черного цвета в количестве 20 шт., которые в настоящее время успешно используются в качестве полов в цехах и как покрытия на спортивных площадках и стадионах. Опытные образцы изделий плит напольных цветных переданы потребителю для проведения натурных испытаний. Настил из плит обеспечивает хорошее сцепление, не скользит, на спортивных дорожках смягчает удар от падения. Дорожка экологически безопасна.

Заключение. Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что плиты напольные цветные необходимо изготавливать из тонкого (~2 мм) эластомерного цветного слоя, в состав которого входит каучук, который составлял ~10–15% от всего количества полимера, остальное – регенерат и резиновая крошка, и массива черного цвета, изготовленного из полимерной композиции с использованием отходов производства. Два слоя – эластомерный цветной и массив – нужно сдублировать.

Литература

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Химия, 2000. – 288 с.
2. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
3. Разработка технологии использования отходов резиновой промышленности с целью получения новых изделий / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 121.
4. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 287 с.
5. Лабораторный практикум по технологии резины / под ред. Н. Д. Захарова. – М.: Химия, 1988. – 264 с.
6. Новаков, И. А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе / И. А. Новаков, О. М. Новопольцева, М. А. Кракшин. – М.: Химия, 2000. – 239 с.

Ж. С. Шашок, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-корр. НАН Беларуси, профессор;
А. В. Касперович, доцент; Н. П. Побединская, инженер;
П. В. Васильев, начальник ЦЗЛ ОАО «Белшина»;
Г. Н. Каравацкая, начальник текстильного сектора ЦЗЛ ОАО «Белшина»

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПОЛИЭФИРНОГО КОРДА В ШИННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

The combination of characteristics of polyester fibres makes them a prospective material for cord which is used in the carcass of passenger car and commercial tyres. The lack of a polyester cord is accounted for by the fact that it is impossible to process it with ordinary vesorcinol-formaldehyde resin because of low adhesion to rubber. The necessity of providing rezinkord systems with monolithic accounted for the creation of the technology of Impregnations cord fibres with compound that guarantee the necessary connection between rubber-cord elements of products. In the course of the research it was found out that use of Impregnations compound on the basis of vinylpyridine latex with a higher content of vesorcinol-formaldehyde pitch provides the best connection between rubber and polyester cord. It was found out that polyester cord possesses the necessary range of properties that give the opportunity to provide high adhesion characteristics of rubber with cord in normal conditions and at 120°C.

Введение. Корд является конструкционным материалом шин и резиновых технических изделий, воспринимающих нагрузки, поэтому выносливость изделий в эксплуатации в значительной степени определяется как комплексом физико-механических свойств корда, так и прочностью связи между кордом и резиной [1].

Комплекс характеристик полиэфирных волокон делает их перспективным материалом для корда, применяемого в каркасе легковых и легкогрузовых шин. Во всем мире продолжается рост применения в каркасе легковых радиальных шин полиэфирного корда разных марок на основе полиэтилентерефталата [2].

Недостаток полиэфирного корда заключается в том, что его невозможно обрабатывать обычными латексно-резорцинформальдегидными составами без предварительной химической модификации волокон, поэтому для достижения высокой адгезии необходима либо поверхностная модификация полиэфирного корда, либо разработка и использование новых адгезивов.

Необходимость монолитности резинокордных систем обусловила создание технологий пропитки кордных тканей составами, обеспечивающими достаточную связь между резинокордными элементами изделий [3].

В Республике Беларусь выпускается в больших объемах полиэфирная нить на ОАО «Могилевхимволокно». На предприятии ОАО «Гроднохимволокно» создается Республиканский центр по производству кордов и кордных тканей (полиамидных, вискозных, полиэфирных). В то же время на ОАО «Белшина» постоянно ведутся работы по разработке новых конструкций шин, позволяющих улучшить технические характеристики выпускаемой продукции и повысить ее конкурентоспособность.

Таким образом, исследования в области применения отечественного полиэфирного корда

в производстве автопокрышек радиальной конструкции являются весьма актуальной проблемой.

Основная часть. В связи с проведением мероприятий по модернизации технологического процесса производства полиэфирной технической нити на ОАО «Могилевхимволокно» определен практический интерес представляло исследование прочности связи с резиной нити типа HMLS различной структуры, а также обработанной различными замасливателями, которая выпускается на предприятии в настоящее время.

Объектами исследования являлись технические нити структуры 144×2, 144×3, 110×2, 110×3.

За образец сравнения была взята техническая полиэфирная нить типа 748 (144×2) производства фирмы «Коса».

Для определения влияния природы латекса пропиточного состава на адгезионные свойства использовались карбоксилсодержащий латекс СКД-1С и винилпиридиновый латекс ВП-107. Выбор латексов был связан с доступностью и стоимостью данных материалов.

Прочность связи с резиной определялась при использовании стандартной резиновой смеси шифра 2Л-105 и производственной резиновой смеси шифра 26 Бел3350, рецептура которых построена на 100 мас. ч. каучука СКИ-3.

В табл. 1 представлены данные о прочности связи нити типа HMLS с различными резинами при нормальных условиях.

Из представленных данных видно, что прочность связи нитей структуры 144×2 и 144×3 несколько ниже по сравнению со стандартным производственным образцом. Некоторое увеличение прочности связи достигается в случае использования нитей структуры 110×3, причем данный эффект наблюдается как со стандартной резиной, так и с производственной. Однако в промышленном масштабе используется именно структура технической нити 144×2 – это связано

с особенностями получения кордного полотна, а также экономическими аспектами.

Сравнительный анализ влияния природы адгезива показал, что наибольшую прочность связи обеспечивает применение карбоксил-содержащего латекса СКД-1С. Так, наибольшее значение прочности связи нитей с резиной в данном случае составляет для образца сравнения 154 Н, а для образца 110×3 – 158 Н, в то время как для образцов, обработанных винилпиридиновым латексом, этот показатель равен для образца сравнения 128 Н, а для образца 110×3 – 138 Н.

Таблица 1

**Прочность связи с резиной нити
типа HMLS различной структуры**

Тип образца	Прочность связи по Н-методу, Н
Пропиточный состав на основе СКД-1С, резина 2Л105	
Образец сравнения 144×2	154
Образец А 144×2	110
Образец Б 144×2	119
Образец А 144×3	121
Образец Б 144×3	122
Образец 110×2	126
Образец 110×3	158
Пропиточный состав на основе ВП-107, резина 2Л105	
Образец сравнения 144×2	128
Образец А 144×2	111
Образец Б 144×2	116
Образец А 144×3	121
Образец Б 144×3	113
Образец 110×2	112
Образец 110×3	138
Пропиточный состав на основе ВП-107, резина 26Бел3350	
Образец сравнения 144×2	135
Образец А 144×2	111
Образец Б 144×2	122
Образец А 144×3	136
Образец Б 144×3	112
Образец 110×2	109
Образец 110×3	149

Полиэфирный корд в основном применяется в каркасе легковых автомобильных покрышек, в которых в процессе эксплуатации развиваются высокие температуры. К основным недостаткам составов на основе латекса СКД-1С относится понижение прочности связи при повышении температуры, поэтому следующим этапом исследования было определение влияния природы адгезива на прочности связи резины с нитью при повышенных температурах. В табл. 2 представлены результаты исследования прочности системы

резина – полиэфирная техническая нить, полученные на образцах, подвергшихся воздействию температуры (120°С).

Таблица 2

**Прочность связи с резиной нити
типа HMLS различной структуры
после воздействия температуры**

Тип образца	Прочность связи по Н-методу, Н
Пропиточный состав на основе СКД-1С, резина 2Л105	
Образец сравнения 144×2	115
Образец А 144×2	79
Образец Б 144×2	88
Образец А 144×3	92
Образец Б 144×3	94
Образец 110×2	99
Образец 110×3	124
Пропиточный состав на основе ВП-107, резина 2Л105	
Образец сравнения 144×2	109
Образец А 144×2	96
Образец Б 144×2	99
Образец А 144×3	101
Образец Б 144×3	97
Образец 110×2	97
Образец 110×3	113
Пропиточный состав на основе ВП-107, резина 26Бел3350	
Образец сравнения 144×2	116
Образец А 144×2	94
Образец Б 144×2	101
Образец А 144×3	116
Образец Б 144×3	91
Образец 110×2	86
Образец 110×3	126

Из таблицы видно, что, как и в случае испытаний образцов при нормальной температуре, наилучшие показатели прочности резины с технической нитью достигаются при структуре нити 110×3. Сравнительный анализ изменения показателя прочности связи показал, что в наименьшей степени воздействию температуры подвержены образцы, обработанные пропиточным составом на основе винилпиридинового латекса. Например, при нормальных условиях прочность связи нити структуры 144×2 с резиной составляла (при использовании латекса СКД-1С) 110–119 Н, после воздействия температуры прочность связи уменьшилась до 79–88 Н. Для образцов, пропитанным латексом ВП-107, данные показатели таковы: при нормальных условиях – 111–116 Н, после воздействия температуры – 96–99 Н, т. е. наилучшие адгезионные свойства наблюдаются при использовании винилпиридинового латекса.

Синтетические латексы даже с высоким содержанием функциональных групп без специальных добавок не могут обеспечить необходимый уровень прочности связи пропитанного корда с резинами. Поэтому в различные типы латексов вводят полярные вещества, что приводит к повышению адгезионных свойств пропиточных составов к корду и резине. Наиболее широкое применение в промышленности в качестве модифицирующей добавки для латексов получили резорцинформальдегидные смолы. Составляющими этих смол являются резорцин, формальдегид (отвердитель) и щелочь (катализатор).

Введение в латексы смол с различным мольным соотношением резорцина и формальдегида обуславливает адгезионные свойства латекса.

При составлении конкретной рецептуры адгезивов необходимо такое сочетание выбранных компонентов, которое бы обеспечило максимальное улучшение адгезионных свойств, минимальное влияние на физико-механические свойства корда, высокую стабильность адгезивов в условиях производства и ряд других свойств.

Обязательным компонентом всех латексных адгезивов являются резорцинформальдегидные смолы. Из литературных источников известно, что с повышением дозировки смолы в латексах от 5 до 50 мас. ч. прочность связи пропитанного корда с резиной возрастает независимо от типа латекса.

Однако с повышением дозировки смолы в пропиточном составе жесткость пропитанного корда увеличивается, что усложняет технологию переработки пропитанного корда в условиях производства, а также способствует снижению прочности корда и ухудшению его усталостных свойств. Поэтому содержание резорцинформальдегидных смолы в латексе должно быть оптимальным.

Одним из наиболее существенных недостатков полиэфирных кордов является их низкая адгезия к резинам при использовании традиционных пропиточных составов, поэтому при разработке рецептур пропиточных составов применяются несколько завышенные дозировки резорцинформальдегидных смол по сравнению с другими кордами [3].

Имеющийся практический опыт на ОАО «Белшина» по разработке рецептур пропиточных составов и обработке кордов позво-

лил определить ряд наиболее оптимальных концентраций резорцинформальдегидных смол.

В качестве объектов исследования в данном случае использовались два пропиточных состава на основе латекса ВП-107, содержащих различные концентрации поликонденсированного раствора смолы на основе резорцина – 8,2 и 9,8%. Полиэфирный корд марки 18ПДУ был обработан данными составами. В табл. 3 приведены результаты исследований прочности связи корда со стандартной резиной 2Л-105 и различными производственными каркасными резинами.

Таблица 3

**Результаты испытаний
полиэфирного корда 18ПДУ**

Шифр резиновой смеси	Прочность связи с резиной по Н-методу, Н, при концентрации резорцинформальдегидной смолы	
	8,2%	9,8%
2Л-105	94	106
23Бел3353	132	142
23Бел3371	131	140
23Бел3393	146	157

Из представленных данных видно, что наилучшая прочность связи полиэфирного корда с резинами обеспечивается в случае обработки армирующего материала пропиточным составом с концентрацией резорцинформальдегидной смолы 9,8%.

В настоящее время выпущена опытная партия полиэфирного корда 18ПДУ из технической нити, произведенной на ОАО «Могилевхимволокно». Пропитка корда данной марки осуществляется на предприятии «Гроднохимволокно» импортными пропиточными составами в две стадии.

В табл. 4 представлена сравнительная характеристика адгезионных показателей корда марки 18ПДУ с резинами.

Из представленных данных видно, что прочность связи резины с полиэфирным кордом ОАО «Могилевхимволокно» при нормальных условиях и при 120°C выше по сравнению с другими образцами, однако после старения в паровоздушной среде показатель прочности связи имеет более низкие значения.

Таблица 4

Адгезионные показатели пропитанной полиэфирной кордной ткани марки 18ПДУ

Марка корда (производитель)	Прочность связи, Н					
	138°C × 45 мин			170°C × 15 мин		
	н. у.	120°C	паровозд. среда	н. у.	120°C	паровозд. среда
18ПДУ (ОАО «Могилев-химволокно»)	190	177	101	184	172	94
18ПДУ (ОАО «Гродно-химволокно»)	187	171	111	183	168	98
18ПДУ (Швеция)	188	165	161	177	165	144

В настоящее время проводятся работы, направленные на поиск путей повышения адгезионных свойств корда с резиной при повышенных температурах за счет применения технологических добавок в рецептурах резиновых смесей.

Заключение. Таким образом, в результате исследований выявлено, что применение пропиточного состава на основе винилпиридинового латекса с повышенным содержанием резорциноформальдегидной смолы обеспечивает наилучшую прочность связи резины с полиэфирным кордом.

Установлено, что полиэфирный корд, выпускаемый на ОАО «Могилевхимволокно», обладает необходимым комплексом свойств, позволяющим обеспечивать высокие адгезион-

ные характеристики резины с кордом при нормальных условиях и при 120°C.

Литература

1. Состояние проблемы крепления текстильного шинного корда к резине и основные направления повышения прочности связи между ними / И. Л. Шмурак [и др.]. – М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим, 1991. – 46 с.

2. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства / Р. С. Ильясов [и др.]. – Казань: Казанский гос. техн. ун-т, 2000. – 576 с.

3. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности / Р. В. Узина [и др.]. – М.: Химия, 1973. – 208 с.

Ю. В. Коровина, аспирант; Е. И. Щербина, профессор;
Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Comparison of properties of rubbers of the special purpose is conducted in the article. It is shown that elastomeric materials based on hydrogenated butadiene-nitrile rubber (HNBR) offers an advantage in performance attributes. Dense net of durable carbon - carbon connections of HNBR peroxide vulcanizates provides creation of hard framework elastomeric matrix, steady to external loadings. It is expedient to use such materials in the conditions of action of high temperatures and static loadings. Sulfur cured HNBR vulcanizates is characterized by the rare net of easily reforming sulfides connections that offers an advantage in performance attributes of articles in the conditions of the dynamic loadings.

Введение. На современном этапе развития технический прогресс важнейших отраслей народного хозяйства Республики Беларусь тесным образом связан с применением разнообразных эластомерных композиций. Как известно, работоспособность машин и механизмов в большинстве случаев зависит от качества герметизирующих уплотнений, поэтому развитие машиностроительного комплекса, а именно увеличение мощностей двигателей, уменьшение свободного подкапотного пространства, увеличение длительности безремонтного пробега, привело к ужесточению требований, предъявляемых к уплотнительным эластомерным изделиям. В связи с этим расширение ассортимента эластомерных материалов за счет модификации их свойств применительно к условиям эксплуатации является важной проблемой отрасли переработки полимеров. Среди исследований, ведущихся в этом направлении, особое место занимают проблемы получения материалов с высокими показателями теплоустойчивости, стойкости к действию различных

типов масел и смазок, а также атмосферостойкости. Свойства эластомерных материалов в первую очередь зависят от типа используемого базового каучука, строение основной полимерной цепи которого определяет стойкость к тепловому воздействию, а тип и количество функциональных полярных подвесков у основной цепи влияет на стойкость эластомера к воздействию жидких агрессивных сред [1].

Основная часть. В настоящее время в промышленных масштабах производится целый ряд каучуков, обладающих тепло- и маслобензостойкостью. Эти каучуки различаются как диапазонами высокотемпературной эксплуатации, прочностными свойствами, так и стоимостью, и называются каучуками специального назначения. При производстве уплотнений, предназначенных для работы в области высоких температур и масел, преимущественно используют бутадиен-нитрильный каучук (БНК), акрилатный каучук (АК) и фторкаучук (ФК). В табл. 1 приведены основные свойства перечисленных каучуков.

Таблица 1

Физико-механические свойства резин на основе различных каучуков

Показатель	БНК *	ФК *	АК [9, 10]	ГБНК	
				Пероксидная вулканизация	Серная вулканизация
Условная прочность при растяжении, МПа	13,7	15,9	10,5	22,3	27,6
Относительное удлинение при разрыве, %	200	220	120	180	400
Твердость по Шору А	77	70	70	69	70
Эластичность по отскоку, %	23	20	15	21	28
Сопротивление раздиру, Н/мм	37	30	29	46	46
ОДС (20%) (100°C × 24 ч), %	42,1	10	12	18,7	47,3
ОДС (20%) (130°C × 24 ч), %	51,7	12	20,3	37,6	86
ОДС (20%) (150°C × 24 ч), %	65,7	18	22,0	37,1	79,1
Истираемость, м ³ /ТДж	107	62	291	33	47
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	10,3	16	3,8	33,8	23
Температурный предел хрупкости, °C	-26	-24	-36	Более -60	-56
Озоностойкость при t = 40°C и 20%-ном растяжении, ч	21	72	72	72	72

*Данные получены от центральной лаборатории ОАО «Беларусьрезинотехника».

Как видно из данных табл. 1, резины на основе бутадиен-нитрильного каучука обладают сбалансированным комплексом эксплуатационных свойств, а именно высокими прочностью при растяжении, относительным удлинением, сопротивлением раздиру; удовлетворительными сопротивлением накоплению остаточных деформаций при сжатии (ОДС) и истираемостью. Поэтому резины на основе БНК в настоящее время применяются в большинстве узлов машин и механизмов, где требуются высокие прочностные свойства и маслостойкость. Однако ужесточение условий эксплуатации уплотнительных резинотехнических изделий, связанное с увеличением скоростей автомобилей и сокращением количества охлаждающего масла, привело к тому, что уплотнительные изделия должны обеспечивать работу узлов при температурах до +150°C. При этих температурах происходит структурирование, а затем охрупчивание и разрушение резин на ос-

нове бутадиен-нитрильных каучуков, в результате чего они становятся твердыми и хрупкими, что и подтверждается данными табл. 2.

В связи с этим возникла проблема повышения теплостойкости эластомерных композиций. Традиционно для получения композиций, работоспособных при высоких температурах, используют фторкаучуки, которые по теплостойкости уступают только силоксановым каучукам, а по маслостойкости превосходят все каучуки [2]. Помимо этого фторкаучуки обладают хорошими физико-механическими свойствами, высокими сопротивлением накоплению остаточных деформаций при сжатии, истираемостью и озоностойкостью (табл. 1). Однако к существенным минусам ФК следует отнести недостаточно низкий температурный предел хрупкости, что ограничивает применение изделий из данного типа каучуков. Кроме того, серьезным недостатком фторкаучуков является сложность получения исходных мономеров и, как следствие, высокая цена (табл. 3).

Таблица 2

Изменение свойств резин на основе различных каучуков при старении на воздухе и в средах ASTM № 1, ASTM № 3

Показатель		БНК *	ФК *	АК [10, 11]	ГБНК	
					Пероксидная вулканизация	Серная вулканизация
Изменение твердости по Шору А после старения в среде воздуха в течение 72 ч при температуре:	130°C	+11	0	+1	+2	+2
	150°C	+16	0	+2	+4	+5
Изменение твердости по Шору А после старения в среде ASTM № 1** в течение 72 ч при температуре:	130°C	+9	-1	-2	-1	-1
	150°C	+11	-2	0	-1	0
Изменение массы образцов после старения в среде ASTM № 1 ** в течение 72 ч при температуре, %:	130°C	-7	0	-1,2	+0,4	+1,0
	150°C	-15	-1	-1,1	+0,8	+1,9
Изменение твердости по Шору А после старения в среде ASTM № 3 *** в течение 72 ч при температуре:	130°C	-10	-6	-11	-5	-10
	150°C	-14	-6	-12	-6	-15
Изменение массы образцов после старения в среде ASTM № 3 *** в течение 72 ч при температуре, %:	130°C	+20,0	-1	+23,2	+15	+18,4
	150°C	+24,2	-2	+31,4	+18	+20,3
Изменение массы/объема образцов после воздействия смеси изооктан + толуол в соотношении 70 : 30 в течение 24 ч при температуре 23°C, %		29,3/ 35,6	13,1/ 11,7	40,5/ 71,2	27,2/ 37,1	30,9/ 42,9

*Данные получены от центральной лаборатории ОАО «Беларусьрезинотехника».

** Стандартная жидкость, имитирующая масло (анилиновая точка (124 ± 1)°C).

*** Стандартная жидкость, имитирующая масло (анилиновая точка (71 ± 1)°C).

Сравнительная характеристика экономических и температурных свойств специальных каучуков

Показатель	БНК	ФК	АК	ГБНК
Температурный интервал работоспособности, °С	От –35 до +100	От –40 до +160	От –35 до +150	От –50 до +160
Индекс стоимости на 1 кг каучука	1	8	3	10

В ряде случаев для производства резинотехнических изделий целесообразно использовать акрилатный каучук – эластомер, который при эксплуатации до +150°С не уступает по тепло- и маслостойкости ФК, но обладает лучшим комплексом низкотемпературных свойств и при этом значительно дешевле фторкаучука (табл. 1–3). Однако при высокой маслостойкости, акрилатный каучук характеризуется низкими прочностными свойствами и сопротивлением истиранию, что не позволяет использовать резины на его основе при производстве резинотехнических изделий, работающих в паре трения.

Для создания резинотехнических изделий, обладающих уникальным комплексом свойств, большой интерес представляют современные модификации бутадиен-нитрильных каучуков. Одной из наиболее перспективных модификаций БНК являются высоконасыщенные или гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК), которые мало еще известны даже специалистам химической и в том числе резиновой промышленности. В то же время благодаря уникальному комплексу свойств эти каучуки заслуживают самого пристального внимания. В проведенных ранее исследованиях [3–8] нами были изучены особенности строения и свойства ГБНК, обоснован выбор ингредиентов эластомерных композиций, определено влияние вулканизирующих систем различной природы на структуру и физико-механические свойства композиций на основе ГБНК. На основании полученных результатов разработаны две композиции на основе ГБНК с пероксидной и серной вулканизирующими системами. Особенностью вулканизаторов на основе ГБНК, полученных при использовании пероксидной системы, являются высокие прочностные свойства и низкий уровень накопления остаточных деформаций при сжатии. Серные вулканизаторы ГБНК характеризуются более высокими значениями показателей относительного удлинения при разрыве и эластичности по отскоку (табл. 1).

Как видно из табл. 1, 2, по сравнению с БНК гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки позволяют получать изделия, работоспособные при температурах до +150°С. Кроме того, резины на основе ГБНК характеризуются высокой озоностойкостью. По сравнению с фтор- и акрилатными каучуками ГБНК обеспечивают более высокие прочностные свойства и лучшие низкотемпературные свойства. Следует также отметить высокое сопротивление истиранию резин на основе ГБНК,

что позволяет использовать их для производства изделий, эксплуатируемых в условиях высокого абразивного износа. Недостатком резин на основе ГБНК является более низкое сопротивление накоплению ОДС при использовании серных вулканизирующих систем, что может быть устранено применением пероксидных сшивающих систем [5].

Заключение. Таким образом, сопоставление свойств каучуков специального назначения позволяет считать, что по совокупности показателей гидрированные бутадиен-нитрильные резины являются материалами с высокими эксплуатационными свойствами. Они обладают высокими прочностными показателями и характеризуются стабильностью свойств в широком температурном диапазоне, что обусловило возможность применения этих эластомеров для изготовления различных автомобильных резинотехнических изделий.

Литература

- Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
- Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.
- Особенности термического старения резин на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю. В. Коровина [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 4. – С. 90–94.
- Коровина, Ю. В. Свойства резин на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука при старении в агрессивных средах / Ю. В. Коровина // Материалы, технологии, инструменты. – 2007. – Т. 12, № 3. – С. 42–45.
- Влияние типа сшивающего агента на свойства эластомерных композиционных материалов / Ю. В. Коровина [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 34–37.
- Особенности серной вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю. В. Коровина [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 2. – С. 6–9.
- Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю. В. Коровина [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 4–7.
- Коровина, Ю. В. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства и применение / Ю. В. Коровина, Е. И. Щербина, Р. М. Долинская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 14–16.

А. Г. Мамедов, вед. инженер ОАО «Беларусьрезинотехника»;
Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник; Е. И. Щербина, профессор;
В. В. Русецкий, технический директор ОАО «Беларусьрезинотехника»

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

The purpose of the yielded research was studying the polyolefin thermoplastic elastomers (a copolymer of ethylene and octene) for processing by a method of extrusion. The processing layout is developed for production of pipes of small diameter by a method of extrusion. The direct-flow extrusion die is developed. Optimum technological parameters of manufacturing of pipes of small diameter are fulfilled. The influence of the polymer phase., the vulcanizing agents, fillers and plastificators on the compositions was investigated. The values of the technological parameters and the recepies of the compositions based on polymers with varions quantities of energy of cogesion were arrived at.

Введение. Полиолефины, представителями которых являются полиэтилен, полипропилен, полибутилен и их сополимеры, относятся к числу наиболее распространенных термопластов. Из них методом экструзии получают пленку, трубы, шланги, кабельные изделия, листовые материалы, профильные и другие изделия.

По сравнению с ПВХ полиолефины реже применяются для производства профилей, тем не менее, они имеют свои области применения, например, если требуются хорошие диэлектрические свойства или высокая пробивная электрическая прочность, контакт с пищевыми продуктами, повышенная морозостойкость, стойкость к химически агрессивным средам, озоностойкость [1].

Основная часть. Целью проводимой работы является изучение особенностей переработки полиолефиновых термопластичных эластомеров методом экструзии. В процессе работы нами была исследована серия полиолефиновых термоэластопластов (ТЭП) (сополимер этилена и октена), изучение физико-механических показателей которых (табл. 1) показало, что у этих полимеров высокая прочность, эластичность, износостойкость, прозрачность, стой-

кость к атмосферным и погодным явлениям, усталостная выносливость при многократных растяжениях.

Как видно из табл. 1 полиолефиновый ТЭП обладает низкой плотностью, что позволяет уменьшить вес изделия за счет уменьшения толщины стенки. Условная прочность при растяжении высокая, поэтому можно предположить, что долговечность изделий будет значительной. Материал озоностойкий. Высокий показатель усталостной выносливости при многократных растяжениях позволяет обеспечить долговечность материала. Нами для исследования использовался полиолефиновый ТЭП для изготовления трубчатых изделий диаметром от 2 до 10 мм.

На рисунке показана разработанная нами схема технологической линии для производства труб малого диаметра методом экструзии.

Полиолефиновый ТЭП (сополимер этилена и октена) перерабатывался на стандартном экструзионном оборудовании без каких-либо существенных изменений в конструкции агрегатов, комплектующих линию. Изготовление трубок производили на агрегатах, состоящих из червячной машины, охлаждающей ванны и тянущего устройства.

Таблица 1

Физико-механические показатели ТЭП

Физико-механические показатели	ТЭП с твердостью 77 ед. Шор А	ТЭП с твердостью 88 ед. Шор А	ТЭП с твердостью 95 ед. Шор А
Плотность, кг/см ³	875	902	902
Условная прочность при растяжении, МПа	12,6	25,6	25,8
Относительное удлинение при разрыве, %	1090	660	810
Озоностойкость при температуре 40°C, растяжение на 20% в течении 72 ч	Выдержала	Выдержала	Выдержала
Усталостная выносливость при многократном растяжении на 150%, тыс. циклов	500,0	375,0	350,0
Температура плавления, °C	67	98	100
ПТР, г/10 мин (190°C, 216 кг)	3,0	3,0	1,0
Вязкость по Муни при 120°C	11	10	18

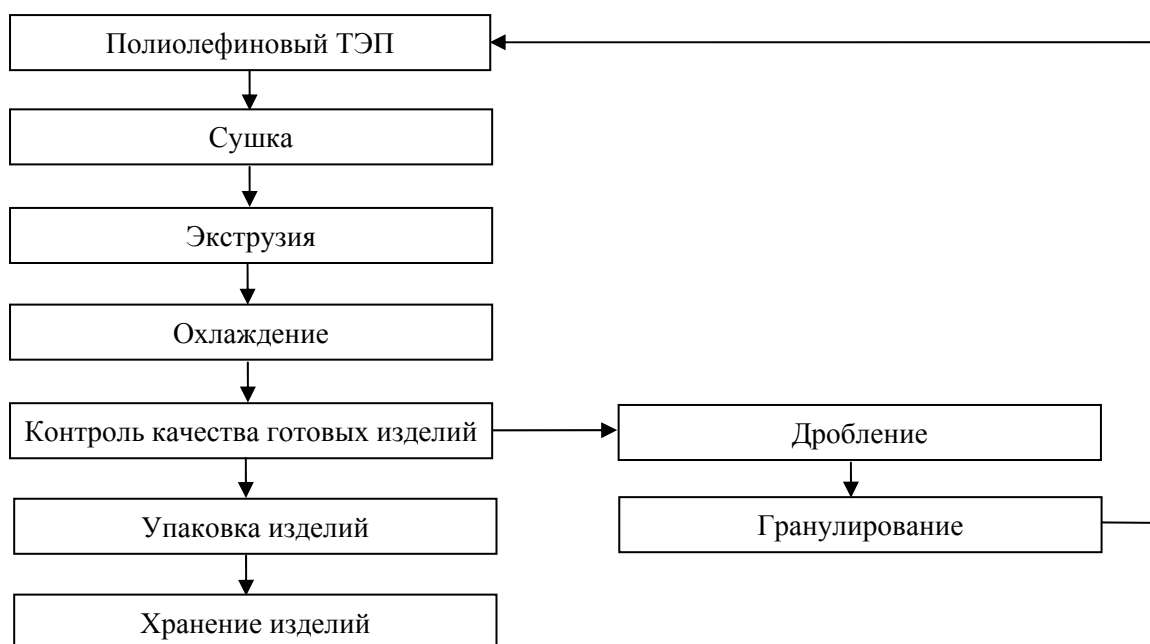


Рисунок. Схема технологического процесса

Для переработки полиолефиновых ТЭПов использовали одношнековые экструдеры с длиной шнека 20–30D. Для переработки можно использовать трехзонный шнек с короткой зоной сжатия и степенью сжатия 2,5–3,5.

Нами разработана и изготовлена прямоточная экструзионная головка, где дорнодержатель выполнен в виде крестовины с обтекаемыми спицами [2].

Материал перед подачей в экструдер сушили в течение 2–3 ч. Температура сушки гранулята составляла 50–65°C.

Трубку охлаждали в погружной ванне с циркулирующей холодной водой, в результате чего обеспечивалась высокая интенсивность теплоотдачи от трубки к охлаждающей среде.

Качество трубок зависит от выбранных условий процесса и соблюдения технологического режима. Чтобы прочность трубок была одинаковой в продольном и поперечном направлениях, степень вытяжки (растягивания трубной заготовки в продольном направлении) должна быть в пределах 10–15%.

Нами отработаны технологические параметры, используемые при наладке процесса экструзии труб, в частности температурные режимы приведены в табл. 2.

На поверхности полученных трубок не наблюдалось трещин, пузырей, включений. Трубка была прозрачной. Разнотолщинности нами не обнаружены. При испытании трубок диаметром 6×8 мм на разрушающее гидравлическое давление были получены следующие значения условной прочности, МПа:

- для ТЭП с твердостью 77 ед. Шор А – 0,5;
- для ТЭП с твердостью 88 ед. Шор А – 1,5;
- для ТЭП с твердостью 95 ед. Шор А – 1,7.

Полученные трубки испытаны в опытных условиях, их применяли для подачи воды, воздуха и других веществ, в качестве гидроуровней и т. д. Полиолефиновый ТЭП прошел токсиколого-гигиеническую экспертизу, согласно которой можно применять эти марки для изготовления изделий, контактирующих с питьевой водой и пищевыми продуктами.

Таблица 2
Температурные режимы, используемые при наладке процесса экструзии труб

Полиолефиновый ТЭП	Температура цилиндра по зонам, °С			Температура головки, °С
	1	2	3	
ТЭП с твердостью 77 ед. Шор А	85	90	92	95
ТЭП с твердостью 88 ед. Шор А	110	115	120	125
ТЭП с твердостью 95 ед. Шор А	125	135	140	145

Заключение. Таким образом отработаны технологические параметры, используемые при наладке процесса экструзии труб. Полученные нами экспериментальные образцы трубок соответствовали требованиям, предъявляемым к трубкам, в частности:

- 1) высокая прочность и долговечность, гибкость, износо- и изгибостойкость;
- 2) стабильность геометрических размеров;
- 3) стойкость к действию перекачиваемых продуктов;
- 4) стойкость к действию атмосферных факторов.

Применение ТЭП для изготовления семя-
тукопроводов имеет ряд преимуществ по срав-
нению с резинами:

1. Рецептура смесей на основе ТЭП очень
проста и не требует введения структурирую-
щих агентов, замедлителей подвулканизации.

2. Отходы производства можно неодно-
кратно перерабатывать.

3. Использование ТЭП позволяет изготов-
ливать семятукопроводы с меньшими трудовы-
ми и энергетическими затратами.

4. Техничко-экономические расчеты указы-
вают на целесообразность изготовления семя-

тукопроводов из ТЭП на экструзионной линии
с гофрированием, что позволяет оптимизиро-
вать затраты и сделать семятукопровод более
конкурентоспособным.

Литература

1. Володин, В. П. Экструзия профильных
изделий из термопластов / В. П. Володин. –
СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.

2. Микаэли, В. Экструзионные головки для
пластмасс и резины: конструкции и техниче-
ские расчеты / В. Микаэли; под ред. В. П. Во-
лодина. – СПб.: Профессия, 2007. – 472 с.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭТАПОВ ЦИКЛА РОТАЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ

The description of the basic stages of the rotational molding process is resulted in the article. Advantages and disadvantages of the rotational molding process are resulted too. The special attention is given to the stages of the material loading, heating, cooling and removal of the part. Key parameters of the process and the characteristic of the material that have the most considerable influence on the course of the process are resulted. Besides, changing of the temperature both of the mold and the material during the stages of heating and cooling is resulted.

Введение. Ротационное формование – процесс производства полых изделий путем загрузки пластмассового порошка в форму, подобную оболочке, и вращения формы относительно двух взаимноперпендикулярных осей с одновременным нагреванием формы и порошка, при этом пластмасса, помещенная в полость формы, формирует монолитный слой на поверхности формы. Для сохранения желаемой формы пластмассового изделия вращение формы продолжается также в течение стадии охлаждения. Когда пластмасса достаточно затвердевает, охлаждение и вращение формы прекращается, а изделие извлекается из формы. После этой стадии цикл может быть повторен.

Наиболее важные достоинства ротационного формования:

- полое изделие может быть изготовлено цельным без сварных линий или соединений;
- конечный продукт практически не имеет внутренних напряжений;
- формы для формования относительно недорогие и могут быть относительно быстро изготовлены;
- мелкосерийное производство оказывается экономически выгодным;
- нет отходов производства;
- существует возможность изготовления многослойных изделий;
- различные типы изделий могут формоваться вместе на одной машине;
- относительно легко формовать внутренние вставки.

Главные недостатки ротационного формования:

- время формования длительное;
- выбор материалов для формования ограничен;
- материальные затраты относительно высокие из-за наличия стадии измельчения материала;
- трудно изготовить некоторые геометрические элементы (такие как ребра).

Основная часть. Основные этапы процесса формования показаны на рис. 1.

На стадии загрузки (рис. 1, а) наиболее важным параметром процесса является объемная плотность порошка. Этот параметр определяет характер заполнения формы материалом, а также характер движения материала внутри

формы при вращении в течение стадии нагревания [1, 2].

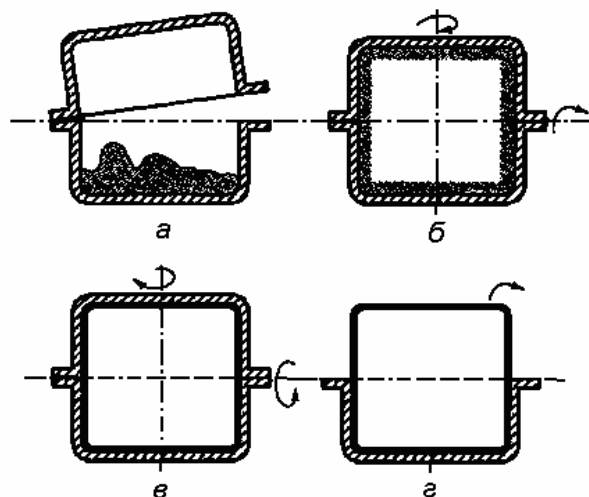


Рис. 1. Этапы процесса ротационного формования: а – стадия загрузки; б – стадия нагревания; в – стадия охлаждения; г – извлечение изделия

На протяжении большей части цикла формования форма с материалом вращается относительно двух взаимноперпендикулярных осей. Процесс отличается от центробежного формования низкими скоростями вращения, обычно не превышающими 4–20 об/мин. Важно понимать, что ротационное формование не полагается на центробежные силы для перемещения пластмассы к стенке формы. Скорости вращения малы, и порошок подвергается постоянно-му перемешивающему действию. Качество перемешивания при этом зависит от отношения скоростей вращения, т. е. от отношения основной и дополнительной скоростей. Обычно такое отношение равно 4 : 1, так как это дает однородное покрытие внутренней поверхности материалом для большинства форм.

Вращающаяся форма с загруженным внутрь нее материалом перемещается в печь, в которой протекает стадия нагревания (рис. 1, б).

В течение стадии нагревания материал внутри формы проходит через ряд изменений. На первых стадиях процесса нагревания стенка формы еще недостаточно горячая, поэтому весь

материал находится в основании формы в свободном состоянии. При дальнейшем вращении формы в печи ее металлическая стенка становится горячей, а поверхность порошковых частиц – липкой. При достижении температуры слипания полимера частицы начинают прилипать к стенкам формы и друг к другу, тем самым образуя скопления на внутренней стенке формы – трехмерные порошковые структуры. При дальнейшем нагревании начинается главная часть цикла – спекание этой порошковой структуры до образования гомогенного расплава [2, 3].

Однако при подобном спекании внутри материала остается много воздушных включений, т. е. образуется пористая структура. Для получения качественного изделия с высокими физико-механическими показателями такая структура должна быть уплотнена. Газовые включения между частицами порошка под влиянием высокой температуры медленно преобразуются в сферы и с течением времени вовсе исчезают. Эти газовые включения, иногда называемые пузырями, не перемещаются через расплав. Вязкость расплава слишком велика для этого, поэтому пузыри остаются там, где они образовались, и медленно уменьшаются в размере с течением времени [2, 3].

Плотность пузырей в разрезе является признаком качества отформованного изделия. Если пузырей слишком много, то значит изделие недоформовано (недопечено). Если же пузырей в поперечном сечении нет, то, вероятно, изделие было перепечено. Оптимальным является разрез, на котором просматривается небольшое количество пузырей, близких к внутренней свободной поверхности.

Другие признаки качества спекания изделия из полимеров при ротационном формовании касаются вида внутренней поверхности изделия и запаха внутренней части изделия. Внутренняя поверхность должна быть гладкой, без запаха, кроме нормального запаха полимера. Если внутренняя поверхность порошкообразна или груба, то это признак того, что время пребывания в печи было слишком малым, что не позволило частицам в полной степени соединиться. Если внутренняя поверхность имеет высокую гладкость и сопровождается резким запахом, то изделие находилось в печи слишком долго. Деструкция пластмассы начинается на внутренней поверхности из-за совместного действия температуры и воздуха (кислорода), которые здесь присутствуют [2].

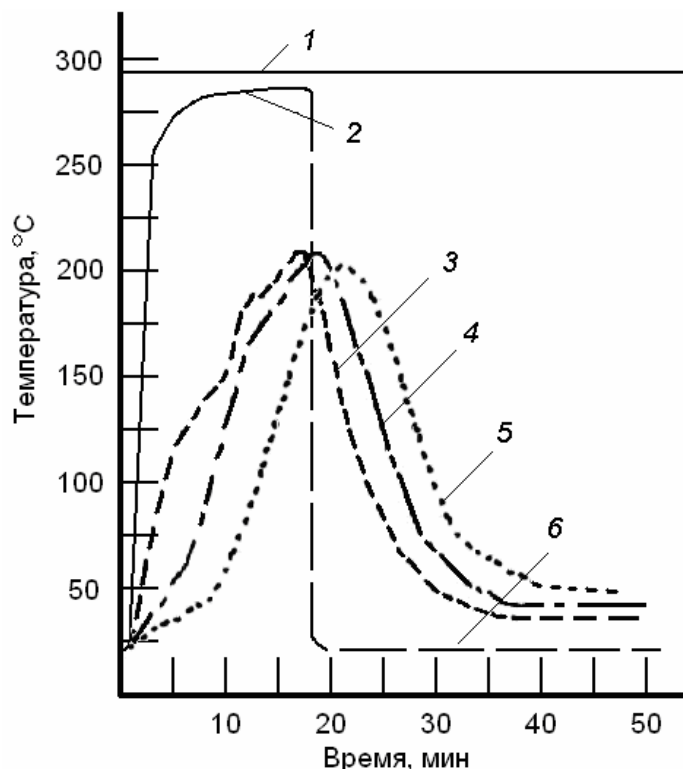


Рис. 2. Изменение температуры в течение цикла ротационного формования:

- 1 – заданная температура печи;
- 2 – фактическая температура в печи в течение цикла формования;
- 3 – температура внешней поверхности формы (измеренная);
- 4 – температура внутренней поверхности формы (рассчитанная);
- 5 – температура полимера (предположительная)

Обычно единственными средствами управления качеством конечного изделия являются изменение температуры печи, времени нахождения в печи и скорости охлаждения. Каждый из этих параметров сильно влияет на свойства конечного изделия. В производстве оптимальное значение параметров зачастую устанавливается эмпирическим путем [3].

При достижении достаточной степени уплотнения изделия форма извлекается из печи, и начинается стадия охлаждения (рис. 1, в). Форма с горячим изделием, поглощающая до этого момента времени тепло в печи, сейчас сама начинает отдавать энергию. Тепловой поток меняет свое направление, и происходит тепловая инверсия в слое расплава полимера. Внешнюю поверхность формы можно охлаждать воздухом или распыленной влагой. Возможно также и комбинированное охлаждение. Даже если параметры нагрева (время нахождения в печи и температура печи) имеют оптимальное значение, метод охлаждения может существенно повлиять на качество конечного продукта. Самая главная проблема состоит в том, что при ротационном формовании охлаждение происходит только с внешней стороны формы. Это уменьшает скорость охлаждения, а несимметрическая природа охлаждения может привести к короблению и деформации отформованного изделия [2, 3].

Необходимо также учитывать, что в процессе охлаждения происходит кристаллизация кристаллизующихся полимеров. Поэтому для получения изделия с максимальными механическими характеристиками требуется тщательный подбор параметров охлаждения – температуры и скорости охлаждения. Обычно быстрое охлаждение с использованием воды приводит к более оптимальным характеристикам готового изделия по сравнению с медленным охлаждением с использованием воздуха в случае одного и того же полимера. Механические свойства пластмассы будут неодинаковыми при различных способах охлаждения.

Более медленное охлаждение способствует улучшению прочности и жесткости пластмассы, но уменьшает стойкость ее к воздействию внутреннего нагружения. При быстром охлаждении получается более прочное, но менее жесткое изделие. Форма и размеры изделия также зависят от скорости охлаждения, что объясняется изменением усадки пластмассы.

При достижении достаточной степени охлаждения изделия вращение формы прекращается, форма раскрывается, и изделие извлекается (рис. 1, г). На данном этапе возможны некоторые действия по обслуживанию формы (смазка, чистка), после чего в форму загружается новая порция материала, форма закрывается и цикл повторяется.

Процесс ротационного формования отличается тем, что пластмасса помещается в форму при комнатной температуре и заполненная форма нагревается до температуры плавления пластмассы. После этого форма и пластмасса вместе охлаждаются до комнатной температуры. Изменение температуры формы и материала в течение цикла ротационного формования показано на рис. 2.

Заключение. Взаимосвязь между условиями переработки и свойствами конечного изделия подчеркивает важность понимания технологии ротационного формования, в особенности процессов, протекающих на разных этапах цикла формования.

Литература

1. Производство изделий из полимерных материалов / под ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2004. – 400 с.
2. Бортников, В. Г. Технология переработки пластических масс: в 3 т. / В. Г. Бортников. – Казань: Дом печати, 2002. – Т. 2. – 399 с.
3. Rao, M. A. Theory of Rotational Molding. Part I: Heat Transfer / M. A. Rao, J. L. Throne // SPE ANTEC Tech. Papers. – 1972. – Vol. 18. – P. 752–756.

М. М. Ревяко, профессор; О. М. Касперович, ст. преподаватель;
В. В. Яценко, доцент

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НАПОЛНИТЕЛЯ

We offer a composition containing up to 98% metal fillings. These materials represent special interest at realization of various repair work: car repairs, sanitary and heating systems, cases of machines and engines of various purpose. In work the compounding is developed and properties metalik-polymers materials of matrix type on the basis of epoksid pitches and of metal fillings are investigated. Substantial growth characteristics of durability is revealed at preservation of high adhesive properties of compositions. Besides the created compositions have low усадка, that is very important at their target use.

Введение. В настоящее время находят применение в различных отраслях промышленности металлополимерные материалы с высоким содержанием (92–98% об.) металлического наполнителя (чугун, сталь, медь, бронза, алюминий). Особый интерес эти материалы представляют при осуществлении различных ремонтных работ: ремонт автомобилей, сантехнических и отопительных систем, корпусов машин и двигателей различного назначения [1, 2]. В качестве полимерной основы материалов могут быть использованы различные полимерные связующие типа полиуретановых лаков, отверждаемых влагой воздуха, модифицированных кремнийорганических смол и т. д., но чаще всего эту функцию выполняют эпоксидные смолы [3].

Основная часть. Цель исследования – разработка рецептуры металлополимерных материалов на основе полимерного связующего с высоким содержанием (92–98% об.) металлического наполнителя и изучение их свойств.

В данной работе объектом исследования были металлополимерные материалы матричного типа на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и порошкообразных наполнителей: порошок медный электролитический марки ПМС-1 (ГОСТ 4960–75), бронзовый порошок марки Бр.ОФ10-1 (ТУ 48-42-3-85), порошок алюминиевый марки ПА-4 (ГОСТ 6058–73), порошок железный марки ПЖВ.160.28, порошок цинковый марки ПЦР-1 (ТУ 1721-002-194228-97, аналог ГОСТ 12601–76). Наполнители получены в НИИ порошковой металлургии и имеют характеристики, приведенные в табл. 1–5.

Таблица 1
**Гранулометрический состав
медного порошка ПМС-1**

Параметр	Величина
Содержание меди, %, не менее	99,5
Гранулометрический состав, %	
<100 мкм	≥99,5
<71 мкм	≥90,0
<45 мкм	65,0–80,0
Насыпная плотность, г/см ³	1,25–1,90

Таблица 2

**Гранулометрический состав
бронзового порошка Бр.ОФ10-1**

Параметр	Величина
Гранулометрический состав, %	
<450 мкм	≥99,0
<224 мкм	≥60,0–70,0
<180 мкм	≤10,0
Насыпная плотность, г/см ³	4,50–5,50

Таблица 3

**Гранулометрический состав
алюминиевого порошка ПА-4**

Параметр	Величина
Гранулометрический состав, %	
<63 мкм	≥99,5
<45 мкм	≥50,0
<25 мкм	≥35,0–45,0
Насыпная плотность, г/см ³	3,50–4,50

Таблица 4

**Гранулометрический состав
железного порошка ПЖВ.160.28**

Параметр	Величина
Гранулометрический состав, %	
<630 мкм	≥99,5
<315 мкм	≥90,0
<224 мкм	≤10,0
Насыпная плотность, г/см ³	4,0–4,5

Таблица 5

**Гранулометрический состав
цинкового порошка ПЦР-1**

Параметр	Величина
Гранулометрический состав, %	
<100 мкм	≥99,9
<71 мкм	≥50,0
<45 мкм	≥40,0
<25 мкм	≥10,0
Насыпная плотность, г/см ³	3,2–3,7

Приготовление композиции заключалось в смешении эпоксидной смолы наполнителя и отвердителя (полиэтиленполиамин). Содержание наполнителя составляло 80, 85, 90 и 95% об.

Полученной пастообразной массой заполнялись пластмассовые формы со следующими размерами оформляющей полости: длина – 5 см, ширина – 0,9 см и высота – 0,9 см. Отверждение композиций осуществлялось в течение 48 ч при

температуре (293 ± 2) К. Полученные композиции подвергались следующим испытаниям: усадка, плотность, твердость, прочность при статическом изгибе, прочность при сжатии, ударная вязкость, адгезионная прочность при нормальном отрыве. Испытания проводились в соответствии с действующими ГОСТами.

Результаты исследований представлены в табл. 6, 7.

Таблица 6

Результаты исследований

Композиция	Содержание наполнителя, % об.	Удельный вес композиции, г/см ³	Твердость, МПа	Усадка, %
Железоэпоксидная	80	2,6	48,6	0,3
	85	2,7	66,9	
	90	2,9	89,2	
	95	3,0	133,8	
Алюминиево-эпоксидная	80	0,9	22,10	0,15
	85	1,0	25,47	
	90	1,1	31,22	
	95	1,2	38,60	
Цинково-эпоксидная	80	2,0	50,35	0,28
	85	2,1	55,71	
	90	2,2	62,54	
	95	2,3	76,44	
Медноэпоксидная	80	1,3	31,95	0,17
	85	1,4	39,53	
	90	1,5	47,42	
	95	1,6	55,86	
Бронзово-эпоксидная	80	3,2	54,23	0,20
	85	3,3	67,44	
	90	3,5	88,37	
	95	3,6	107,1	

Таблица 7

Результаты исследований

Композиция	Содержание наполнителя, % об.	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Железо-эпоксидная	80	61,32	136,14	8,34
	85	63,27	137,12	8,31
	90	64,50	137,90	8,63
	95	66,15	138,21	8,70
Алюминиево-эпоксидная	80	26,14	61,10	3,50
	85	28,18	62,84	3,74
	90	30,60	63,27	3,82
	95	32,81	64,70	4,0
Цинково-эпоксидная	80	90,01	132,22	9,65
	85	93,45	134,89	9,79
	90	96,20	136,25	10,12
	95	97,72	138,72	10,27
Медноэпоксидная	80	34,13	64,20	4,0
	85	36,29	66,57	4,10
	90	38,14	69,34	4,21
	95	40,47	71,10	4,30
Бронзово-эпоксидная	80	56,70	128,95	12,51
	85	58,40	130,31	12,64
	90	60,90	132,11	12,81
	95	62,24	134,17	12,97

Адгезия металлоэпоксидных композиций к стали

Композиция	Адгезия к жести, МПа
Железоэпоксидная	8,7
Бронзовэпоксидная	7,6
Цинковоэпоксидная	8,4
Медноэпоксидная	4,0
Алюминиевоэпоксидная	2,5

Как следует из приведенных результатов, на механические свойства полученных материалов влияет природа порошкового наполнителя и его гранулометрический состав.

По результатам исследований прочность при статическом изгибе композиций уменьшается в ряду: цинковоэпоксидная, железоэпоксидная, бронзовэпоксидная, медноэпоксидная и алюминиевоэпоксидная композиция.

Прочность при сжатии уменьшается в ряду: железоэпоксидная, цинковоэпоксидная, бронзовэпоксидная, медноэпоксидная и алюминиевоэпоксидная композиция.

Ударная вязкость уменьшается в ряду: бронзовэпоксидная, цинковоэпоксидная, железоэпоксидная, медноэпоксидная и алюминиевоэпоксидная композиция.

Твердость уменьшается в ряду: железоэпоксидная, бронзовэпоксидная, цинковоэпоксидная, медноэпоксидная и алюминиевоэпоксидная композиция. С увеличением процентного содержания наполнителя в любой из исследованных композиций величина всех прочностных показателей растет.

Полученные результаты находятся в корреляции с атомными объемами металлов. Композиции, в которых в качестве наполнителей выступают железный и цинковый порошок с малыми атомными объемами, проявляют более высокие прочностные показатели, а компо-

зиции с медным и алюминиевым порошком – существенно ниже.

Для изучаемых материалов, учитывая их возможное использование при ремонте машин и оборудования, важной характеристикой являются адгезионные свойства. Результаты по исследованию адгезии представлены в табл. 8.

Обнаружена исключительно хорошая адгезионная способность железоэпоксидных и цинковоэпоксидных композиций.

Заключение. Проведенные исследования показали, что хорошие физико-механические характеристики, отличная адгезионная способность и низкая усадка позволяют использовать полученные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы с содержанием металлического порошка 80–95% об. для различного целевого назначения.

Литература

1. Вадас, Э. Изготовление и ремонт деталей машин с пластмассовым покрытием / Э. Вадас. – М.: Машиностроение, 1986. – 230 с.
2. Полимеры в узлах трения машин и приборов / под ред. А. В. Чичнадзе. – М.: Машиностроение, 1988. – 234 с.
3. Гольберг, Б. Т. Ремонт промышленного оборудования / Б. Т. Гольберг, Г. Д. Пекелис. – М.: Высшая школа, 1988. – 135 с.

И. К. Хацкевич, начальник отдела товароведческих
и технологических исследований ОО «Защита потребителя»;
А. А. Войтехович, вед. специалист отдела товароведческих
и технологических исследований ОО «Защита потребителя»;
С. А. Ламоткин, доцент

ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРТИЗЫ НА ИЗДЕЛИЯ СО СЛЕДАМИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Authors carry out deep enough analysis of a state of the shoe industry of Byelorussia. Data on views of defects the shoes which have originated during misuse are introduced. The comparative estimation of effect of various factors on quality of shoe of Byelorussia released at the factories is conducted. Authors offer a row of recommendations promoting to increase in an expected life of shoe. Data on conducting examination of shoe and research of the basic characteristics of the goods and processes at which they are formed and saved are presented.

Введение. В условиях рыночной экономики с демократизацией общества и активностью потребителей собственных прав повышается значимость независимых экспертиз, в том числе и касающихся непродовольственных товаров. Однако теоретическая основа данного вида экспертиз раздроблена по отдельным наукам и требует совершенствования с учетом новых экономических, общественных и правовых условий. Практическая необходимость проведения таких экспертиз ставит задачу разработки методик на основании изучения методических вопросов и обобщения экспертной практики [1, 2].

С учетом потребностей имеющейся практики факторами, определяющими предмет товароведческой экспертизы, являются: установление рода, вида, качества непродовольственных товаров, их состояния, сорта, цены, сырья, способа производства, упаковки, транспортирования, хранения, реализации, пользования ими, определение причин изменения качества и внешнего вида товаров, появления дефектов [1].

Основная часть. Объектами исследования товароведческих экспертиз являются не только сами товары, но и документы в виде описания, руководства по эксплуатации, в виде ярлыков, фотографий, протоколов осмотра [3, 4].

При исследованиях, проводимых товароведческой экспертизой, изучаются потребительские свойства товаров, а также факторы, оказывающие влияние на потребительскую стоимость, основные и вспомогательные материалы, из которых изготовлены изделия. Одновременно, согласно термину, установленным ГОСТ 15467 «Управление качеством продукции». Основные понятия. Термины и определения», дефекты делятся:

– на явные (п. 41) – дефекты, для выявления которых в нормативной документации, обязательной для данного вида контроля, предусмотрены соответствующие правила, методы и средства;

– скрытые (п. 42) – дефекты, для выявления которых в нормативной документации, обяза-

тельной для данного вида контроля, не предусмотрены соответствующие правила, методы и средства.

Исходя из возможности проявления дефектов, необходимость проведения экспертизы может возникать на различных стадиях жизненного цикла товара, а именно:

– при разработке товара: экспертиза материалов, конструкционной особенности, эстетических свойств;

– при производстве: экспертиза соответствия качества проведенных процессов и соблюдения технологии;

– при обращении: экспертиза соответствия упаковки и маркировки требованиям нормативной документации;

– при эксплуатации: экспертиза качества товара, не выдержавшего гарантийный срок либо имеющего дефекты скрытого производственного характера;

– при утилизации: экспертиза наиболее благоприятного для окружающей среды способа утилизации либо переработки.

Таким образом, качество любого товара может быть установлено в новом изделии или материалах – путем испытаний, проводимых по методикам, указанным в ГОСТе, и в изделии со следами эксплуатации – путем выявления признаков, дающих возможность установить причину образования дефекта или изменения свойств изделия.

Обобщая экспертную практику, можно отметить, что наиболее часто встречающимися задачами в товароведческих экспертизах являются:

– диагностические – при определении качества товара;

– классификационные – при определении вида, модели, артикула изделия;

– оценочные – при определении первоначальной, остаточной стоимости товара.

Необходимо учесть, что при товароведческих экспертизах также встречаются и ситуалогические задачи, которые решают вопросы, касающиеся

конкретного видоизменения товара либо его свойств в результате каких-либо условий, воздействий. Как правило, такие задачи появляются при комплексных исследованиях и требуют разработки индивидуальной методики исследования.

Спецификой решения вышеперечисленных задач является то, что, как правило, при решении одного вопроса происходит поэтапное исследование объекта, и каждый этап представляет разный вид задач. Например, для определения первоначальной цены товара требуется определить его вид, артикул, затем уровень качества, т. е. при решении вопроса, относящегося к оценочной задаче, в процессе исследования также необходимо решить классификационную и диагностическую задачи [5, 6].

В процессе проведения экспертизы товаров со следами эксплуатации определяются:

- правильное наименование товара, назначение и соответствие маркировке;
- полнота предоставленной информации по уходу за товаром;
- признаки правильности эксплуатации товара.

В процессе проведения экспертизы по материалам задачи решаются частично либо вообще относятся к нерешаемым. Прежде всего это объясняется тем, что объектом исследования является информация, предоставленная в письменном виде, а не сам товар. Поэтому решить диагностическую задачу, определяющую качество товара, невозможно. При исследовании документов могут быть решены такие задачи, как классификационная и оценочная. Ситуалогические задачи решаемы только в части классификации и оценочной категории предоставленной информации, т. е. определить качество товара по документам невозможно.

Хотелось бы отметить, что товароведческая экспертиза может классифицироваться также по следующим общим признакам:

- организационная форма – первичная, дополнительная, повторная;
- объемность исследования – одно- или многообъектная.

Характер используемых познаний – однородный или комплексный.

Практика показывает, что, как правило, товароведческие экспертизы проводятся с использованием методов, которые не подвергают изделия разрушению, видоизменению, поэтому самым существенным аргументом является выявление признаков, дающих возможность построить логическую цепочку с обоснованием ответа на поставленный вопрос. Конечно, в этой ситуации большую роль играет опыт эксперта и умение анализировать выявленные признаки в свете нормативных актов, технологии производства, особых свойств используемых при производстве материалов. Так, например,

при исследовании швейных изделий после оказанной услуги химической чистки, наиболее часто проявляются такие дефекты, как: разнооттеночность и неровнота цвета вследствие действия света и атмосферных условий (выгорание); запалы, расплавы, провалы ткани, нарушение целостности изделия в местах, ослабленных от трения и действия пота; потеря равномерности объемного синтетического утеплителя; раздвижка нитей. Все эти дефекты образуются в процессе эксплуатации изделий (носки, ухода в домашних условиях) и проявляются в процессе обработки [7, 8].

Одновременно в процессе обработки проявляются также и скрытые производственные дефекты. Наиболее часто встречающимися дефектами являются: разная линейная плотность, утолщенные нити, уточные полосы, заломы, миграция красителя, несовместимость свойств используемых при пошиве материалов; недостаточный припуск в шве, перекося деталей, отслоение термоклеевого прокладочного материала, изменение оттенка цвета материала, миграция клеевой композиции, затверждение пленочного покрытия, удаление пленочного покрытия, изменение первоначальных размеров.

Вышеуказанный перечень свидетельствует, что дефекты эксплуатации и производственного характера визуально выглядят, как дефекты, ухудшающие внешний вид изделия, хотя характер их образования различен. Приведенный анализ дефектов свидетельствует об актуальности рассматриваемого вопроса [9].

Таким образом, в настоящее время для товароведческой экспертизы необходимо решить проблемы по разработке теории и методов исследования объектов. Методологическая сущность исследования в определенной области формируется в процессе изучения накопленного опыта. «Метод и методология любой области науки должны базироваться на теории изучаемого объекта. Однако ни теория предмета, ни теория познавательной деятельности еще не является методологией. Необходима выработка предписания и правил деятельности в данной области научного исследования» [10].

Исследование объектов (товаров), относящихся к товароведческой экспертизе, включает следующие этапы:

1. Изучение материалов дела.
2. Внешний осмотр изделия с определением видов использованных материалов, конструктивных особенностей, способов соединения деталей, частей, способов отделки и производства изделия, определение размерных характеристик.
3. Исследование маркировочных данных с последующим сопоставлением с фактически установленными характеристиками объекта исследования.

4. Определение признаков, влияющих на свойства исследуемого объекта.

5. Выявление причин (путем эксперимента, микроскопического исследования и т. п.), в результате которых произошли изменения внешнего вида и свойств исследуемого объекта.

6. Анализ проведенных исследований с ответом на поставленные вопросы.

Заключение. Так как суть экспертизы заключается в проведении специального исследования объекта (товара) с выявлением характерных для него свойств, которые формируются под влиянием ряда факторов, то можно сформулировать определение: товароведческая экспертиза – это исследование основных характеристик товара и процесса, при которых они формируются и сохраняются, проводимое экспертом-товароведом, с предоставлением мотивированного заключения.

Литература

1. Москаленко, А. Т. Философские основания методологии частных наук. Методология науки и научный прогресс / А. Т. Москаленко, В. Ф. Сержантов. – Новосибирск, 1981. – С. 93.
2. О защите прав потребителей: Закон Респ. Беларусь № 90–3 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2002. – № 10. 2/839
3. Кукин, Г. Н. Текстильное материаловедение (Исходные текстильные материалы) / Г. Н. Кукин, А. Н. Соловьев. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 186 с.
4. Баженов, В. И. Материалы для швейных изделий / В. И. Баженов. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 367 с.
5. Калмыкова, Е. А. Материаловедение швейного производства: учеб. пособие / Е. А. Калмыкова. – Минск: Выш. шк., 2001. – 412 с.
6. Садыкова, Ф. Х. Текстильное материаловедение и основы текстильного производства / Ф. Х. Садыкова, Д. М. Садыкова, Н. И. Кудряшова. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 472 с.
7. Эксплуатационные свойства материалов для одежды и методы оценки их качества: справ. / под ред. К. Г. Гущиной. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. – 245 с.
8. Соловей, Н. Г. Руководство для технологов и приемщиков заказов предприятий химической чистки и крашения изделий, / Н. Г. Соловей. – Минск: Выш. шк., 2002. – 80 с.
9. Несмелов, Н. М. Методические основы выявления и оценки пороков текстильных материалов и изделий из них / Н. М. Несмелов, И. К. Хацкевич, Л. П. Стаскевич. – Минск: БГЭУ, 2005. – 270 с.
10. Несмелов, Н. М. Методические основы выявления и оценки пороков изделий из текстильных материалов в процессе химической чистки / Н. М. Несмелов, И. К. Хацкевич, Л. П. Стаскевич. – Минск: БГЭУ, 2005. – 197 с.

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
А. Ф. Мануленко, доцент; Д. В. Тимофеева, магистрант

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

This work is devoted to creation of composite materials on the basis of the secondary software received from technological waste products of focused production and modified by polymeric additives, and also an ultra disperse silicate material. Results of researches of some service and technical characteristics on the received compositions are resulted. At the developed compositions changes of impact strength, durability was investigated at a stretching and relative lengthening in dependence by nature and contents of the modifier. It is proved, that introduction of a small amount of the modifier results in significant improvement of physic mechanical properties of secondary software, approaching them to properties of a primary material. It allows using the received compositions as a constructional material for manufacturing products of technical purpose, and also as additives to initial raw material by manufacture of similar focused production.

Введение. В настоящее время широко используются и активно исследуются полимерные композиционные материалы. Особый интерес представляют двух- и многокомпонентные полимерные смеси и сплавы. При получении таких полимерных материалов имеется потенциальная возможность сочетать привлекательные качества каждого компонента смеси в конечном продукте [1, 2].

Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы – одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире. Это связано с тем, что ежегодно прирост производства полимерных материалов увеличивается, и как следствие возникает проблема утилизации технологических отходов и изделий из полимеров по окончании срока их эксплуатации. Однако возможность использования полимерных отходов для повторного производства ограничивается нестабильными и худшими, по сравнению с исходными полимерами, физико-механическими свойствами.

Процесс получения готовой продукции из вторичных пластиков связан с рядом трудностей. Использование вторичных полимерных материалов требует особого внимания к параметрам технологического процесса в связи с тем, что такие материалы имеют нестабильные реологические свойства, а также могут содержать различные неполимерные и полимерные примеси другой химической природы. Поэтому перед использованием вторичные материалы проходят ряд подготовительных стадий: предварительное разделение, промывка, сушка, сепарация, окончательное разделение, измельчение. Эти стадии достаточно трудоемкие и дорогостоящие.

Технологические отходы применяются для изготовления изделий неответственного назначения. Рекомендуются вводить 10–30% технологических отходов [3].

Актуальной задачей на сегодняшний день является использование для изготовления основной продукции вторичных полимерных

смесей, т.е. частичное исключение стадии окончательного разделения. Этого можно достичь за счет введения модифицирующих добавок, что существенно повышает уровень свойств полимерных материалов [4].

Основная часть. Целью настоящей работы является создание композиционных материалов на основе модифицированного вторичного полипропилена (ПП) с высокими эксплуатационными свойствами, исследование некоторых служебных и технологических характеристик полученных композиций, использование полученных материалов для изготовления изделий технического назначения, а также в качестве добавок к исходному сырью.

Для исследования в качестве базового полимера применяли вторичный ПП, полученный из технологических отходов ориентированной полипропиленовой лески, волокна, ленты, а также были использованы вторичный ударопрочный полистирол (УПС) и вторичный акрилобутадиенстирол (АБС) в виде дробленки.

В качестве модифицирующих добавок для улучшения свойств вторичного ПП использовали функционализированный ПП (FPP) производства ИММС НАН Беларуси (г. Гомель) и модифицированный ПП (MPP) на основе ПП 01030, который был получен в лабораторных условиях методом реакционной экструзии.

Известно, что немногие полимеры термодинамически совместимы и образуют смеси, гомогенные на молекулярном уровне. Большинство полимеров ограничено совместимы, а их смеси обладают гетерогенной морфологией. При реакционном смешении расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов [5].

Композиции составлены с учетом ПП, содержащегося в модификаторе.

Образцы для исследования получали методом литья под давлением механических смесей компонентов при технологических режимах, характерных для базовых термопластов. Окончательная гомогенизация композиции осущес-

ствлялась в материальном цилиндре шнекового термопластавтомата.

Физико-механические характеристики полученных композиций определяли по действующим стандартам.

Установлено, что для оценки и контроля свойств полимерных композиционных материалов предпочтение отдается определению ударной вязкости, прочности при растяжении и относительному удлинению как наиболее чувствительным показателям изменения структуры и свойств материала в процессе переработки и эксплуатации изделий [6]. Поэтому у разработанных композиций исследовались изменения ударной вязкости, прочности при растяжении и относительного удлинения в зависимости от природы и содержания модификатора.

Полученные результаты исследования представлены на рис. 1–5.

Анализ зависимостей показал, что предложенные модифицирующие добавки улучшают физико-механические свойства композиций.

Как показано в [7, 8], модифицированный ПП может выступать в качестве добавки, влияющей на параметры межфазного взаимодействия и соответствующие им механические свойства в композитных материалах полипропилен/модификатор.

Увеличение прочности при растяжении (рис. 1) обусловлено взаимодействием ПП и модифицирующей добавки и образованием переходных слоев, которые проявляют армирующее действие. Положительное влияние введения в полимер другого полимера, находящегося в том же физическом состоянии, что и основной полимер-матрица, обусловлено наличием развитой поверхности раздела фаз и протяженного межфазного слоя. Концентрирование избыточного свободного объема в межфазном слое облегчает релаксационные процессы в нем. Перенапряжения в вершине трещины, достигшей межфазного слоя, релаксируют быстрее и полнее, чем при распространении трещины в однородном полимере, образующем матрицу. Релаксация перенапряжений в вершине растущей трещины останавливает ее рост и требует затраты дополнительной энергии для создания новой трещины. В целом это приводит к улучшению деформационно-прочностных свойств.

Установлено, что полимерный модификатор придает композициям более высокую прочность, жесткость, повышает эластичность и, как следствие, увеличивает относительное удлинение при некотором снижении прочностных характеристик.

Увеличение относительного удлинения (рис. 2, 4) свидетельствует о пластифицирующем и структурирующем действии функционализированных добавок и протекании меха-

нохимических реакций в процессе переработки композиций в изделия.

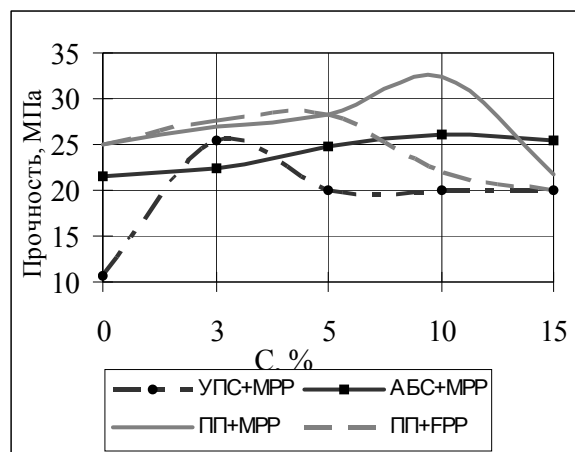


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении композиций на основе вторичного ПП от содержания модификатора

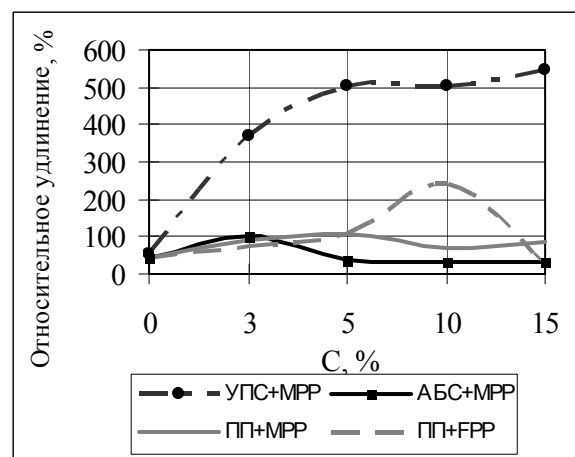


Рис. 2. Зависимость величины относительного удлинения композиций на основе вторичного ПП от содержания модификатора

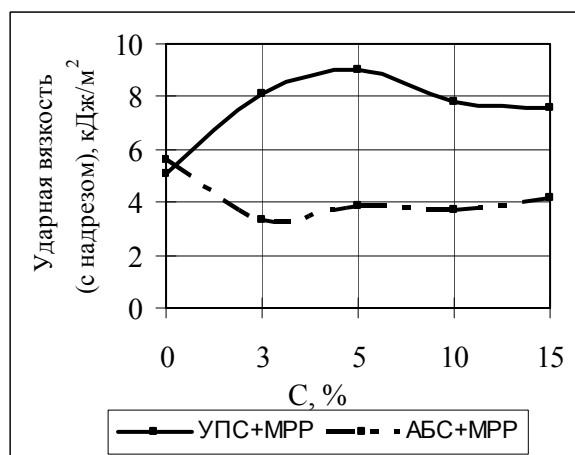


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости композиций на основе вторичного ПП от содержания модификатора

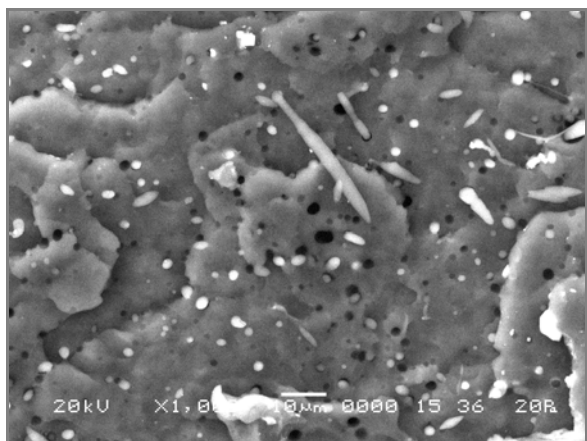


Рис. 4. Структура образца при разрыве (композиция ПП + МРР)

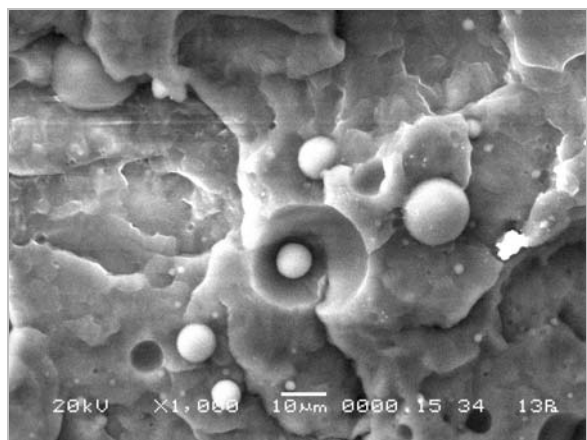


Рис. 5. Структура образца при сколе (композиция ПП + МРР)

Рост ударной вязкости (рис. 3, 5), по нашему мнению, является результатом действия модифицирующих добавок, равномерно распределенных в массе полимера и химически связанных с ним, что препятствуют распространению трещин, приводящих к разрушению. Введение модификатора в пластмассу предотвращает хрупкий разрыв ее при деформации, в том числе при ударе.

Таким образом, в присутствии частиц модификатора вместо роста одной магистральной трещины, как это обычно имеет место при разрушении хрупкого полимера, в матрице возни-

кают микротрещины, где разрушение идет не хрупко, а по механизму вынужденно-эластической деформации. Микротрещины зарождаются на частицах модификатора и поэтому их тем больше, чем больше частиц в единице объема, в то же время не снижается модуль полимерной матрицы, т. е. не снижается чрезмерно жесткость ударопрочного материала. Происходит рассеивание энергии удара. Этим же можно объяснить увеличение стойкости изделий на основе композиций к знакопеременным нагрузкам.

Закключение. Из полученных результатов испытаний следует, что введение небольшого количества модификаторов (5–7%) приводит к значительному улучшению физико-механических свойств вторичного полипропилена, а также смесей полипропилена со стиролосодержащими полимерами.

Полученные результаты работы могут быть использованы при создании композиционных материалов на основе вторичных полимеров, а также на основе смесей вторичных полимеров без предварительного разделения по химической природе.

Литература

1. Принципы создания полимерных композиционных материалов / А. А. Берлин [и др.]. – М.: Химия. – 1990. – 240 с.
2. Структура и свойства композитов на основе дисперсных систем / Ю. С. Клячкин [и др.]. – М.: Химия, 1992. – 230 с.
3. Регулирование свойств полипропилена в процессе экструзии / М. С. Акутин [и др.] // Полимерные массы. – 1971. – № 2. – С. 23–25.
4. Криваткин, А. Восстановление свойств вторичного полипропилена / А. Криваткин, В. Кадыков // Полимерные материалы. – 2003. – № 4. – С. 4.
5. Ермаков, С. Е. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии / С. Е. Ермаков, М. Л. Кербер, Т. П. Кравченко // Полимерные материалы. – 2007. – № 10. – С. 32–41.
6. Beizail, M. Vererbeiter und Stabilizirung Polyolefinen / M. Beizail, S. H. Zaidi // Kunststoffe. – 1974. – Bd. 22, H. 4. – S. 171–172.

ОЦЕНКА ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙ НА АВТОЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЯХ

The results of complex investigation of estimation of undesirable consequences of extraordinary explosive situations at filling stations are presented in the work. Conditions of rise and possible script of development of accident at filling stations have been examined. The results of calculations of defeat zones and value of individual risk have been shown.

Введение. Значительный рост количества автолюбителей в нашей стране дал ощутимый толчок для строительства новых и переоборудования существующих автозаправочных станций (АЗС), ставших одним из наиболее стремительно развивающихся направлений деловой активности.

Существующая сеть автозаправочных станций республики насчитывает более 650 АЗС общего пользования, принадлежащих организациям, входящим в состав концерна «Белнефтехим», совместным предприятиям, преимущественно с российским капиталом («Лукойл – Белоруссия», «СлавНефть – Старт», «Юнайтед Компании»), акционерным обществам, обществам с ограниченной ответственностью, индивидуальным предпринимателям, районным потребительским обществам и другим организациям. Кроме АЗС общего пользования, в республике имеется более 100 ведомственных АЗС, на которые выданы лицензии на розничную торговлю нефтепродуктами.

Автозаправочные станции представляют собой комплекс зданий и сооружений с оборудованием, предназначенным для приема, хранения и выдачи нефтепродуктов транспортным средствам. Технологическая схема АЗС состоит из трех стадий:

- приема нефтепродуктов из бензовозов в подземные резервуары;
- хранения нефтепродуктов в резервуарах до момента их перекачивания через топливораздаточные колонки для заправки автотранспортной техники;
- заправки нефтепродуктами из подземных резервуаров автотранспортной техники через топливораздаточные колонки.

Специфической особенностью АЗС является размещение технологического оборудования на открытых площадках. При подобном размещении выделяющиеся горючие и токсичные пары рассеиваются естественными воздушными потоками, причем их концентрация в дальнейшем снижается до безопасного уровня. Взрывы и пожары на наружных установках АЗС возможны только при аварийных ситуациях, связанных с образованием взрывоопасных концентраций паров нефтепродуктов в воздушной среде.

Аварийные ситуации на автозаправочных станциях могут возникнуть:

- при переполнении резервуаров при сливе нефтепродуктов из автоцистерн;

- разъединении соединительных трубопроводов между резервуаром и автоцистерной;
- переполнении топливных баков автомобилей;
- повреждении топливораздаточных колонок;
- коррозионном износе трубопроводов и резервуаров.

Есть и дополнительные особенности АЗС, которые делают их потенциально опасными для жизни человека. Это оснащение автозаправочных станций технологическим оборудованием, отработавшим свой нормативный срок эксплуатации, и повышенная пожарная опасность отечественных автоцистерн и автомобилей.

Основная часть. Наличие большого количества дизельного топлива и бензина в емкостном оборудовании АЗС создает опасность возникновения пожара в случае утечки топлива и наличия источника воспламенения. При утечке топлива в технологические колодцы создается опасность образования взрывоопасных концентраций топливно-воздушной смеси, что при наличии источника инициирования взрыва может обусловить взрыв этой смеси в технологических колодцах и создать условия для дальнейшего развития аварии в подземных хранилищах.

При определенных условиях налива нефтепродуктов в емкости (при увеличении скорости налива) заряды статического электричества накапливаются быстрее, чем отводятся через заземление, так как бензин и дизельное топливо относятся к диэлектрикам с очень слабой проводимостью электрического тока. В таких случаях с увеличением уровня налива топлива в емкости напряжение статического электричества будет возрастать и может достигнуть значения, при котором произойдет искровой разряд, способный вызвать воспламенение или взрыв смеси паров с воздухом и пожар. Искровой разряд может произойти в момент приближения свободной поверхности топлива к стенкам заливной горловины (при наполнении емкости свыше 90%) вследствие разности потенциалов. Так как давление в момент взрыва достигает 1470 кПа, а температура взрыва колеблется в пределах 1500–1800°C, может произойти разгерметизация сосуда. Это в свою очередь обусловит доступ кислорода в разгерметизированный сосуд, развитие пожара или образование огненного шара, т. е. дальнейшее развитие аварии.

Опасность возникновения аварии и аварийной ситуации может возникнуть при вскрытии резервуаров для подготовки к проведению ремонтных и технологических работ и при проведении ремонтных работ в резервуарах. При этом особую опасность представляют пирофорные отложения железа, способные к самовоспламенению в присутствии кислорода воздуха при обычной температуре. Наиболее опасны пирофорные соединения в том случае, если они образовались под слоем нефтепродуктов. Быстрое освобождение емкости от нефтепродуктов создает благоприятные условия для интенсивного взаимодействия этих отложений с кислородом паровоздушной смеси. При этом пирофорные отложения могут разогреться до температуры 500–700°C и послужить источником воспламенения и загорания нефтепродуктов.

Таким образом, причинами пожаров и взрывов на АЗС могут быть: открытый огонь, искры, разряды статического электричества, грозовые разряды, самовоспламенение, самовозгорание и пирофорные отложения [1, 2]. Начальным событием аварии на АЗС является утечка пожаровзрывоопасного продукта.

Анализ событий, способных привести к возникновению аварии (нарушение герметичности технологической системы), позволяет разделить их на две основные группы: события 1-й группы и события 2-й группы.

События 1-й группы – события, которые могут привести к нарушению нормального технологического режима АЗС, например: болезненное наркотическое состояние работника АЗС; износ материалов, деталей оборудования, крепежа, прокладок, сальников и т. д.; выход из строя средств защиты от статического электричества и вторичных проявлений молний; неисправность дыхательного клапана.

События 2-й группы – аварийные ситуации нарушения нормального технологического режима АЗС или состояния оборудования, приводящие к тому, что герметичность технологической системы может быть нарушена, например: переполнение резервуаров, баков автотранспорта; эксплуатация негерметичного насоса топливораздаточной колонки; включение в работу негерметичных участков трубопровода; работы с искрящим инструментом и т. д.

В зависимости от характера разгерметизации, погодных и других условий аварии могут развиваться в виде проливов, пожаров проливов, взрывов, огненных шаров [3, 4]:

– пожар пролива – горение проливов жидких продуктов – диффузионное горение паров легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ГЖ) в воздухе над поверхностью жидкости.

– огненный шар – диффузионное горение плотных, слабо смешанных с воздухом парогазовых облаков в открытом пространстве;

– взрыв – детонационное горение – сгорание предварительно перемешанных газо- или паровоздушных облаков со сверхзвуковыми скоростями в открытом пространстве или в замкнутом объеме;

– хлопок – вспышка, волна пламени, сгорание предварительно перемешанных газо- или паровоздушных облаков с дозвуковыми скоростями в открытом или замкнутом пространстве.

Каждая из рассматриваемых аварийных ситуаций может иметь несколько стадий развития, при сочетании определенных условий может быть приостановлена, перейти в следующую стадию или перейти на более высокий уровень:

– уровень «А» – авария, развитие которой не выходит за пределы рассматриваемого технологического блока;

– уровень «Б» – авария, развитие которой выходит за пределы рассматриваемого технологического блока, но ограничена территорией АЗС;

– уровень «В» – авария, развитие которой выходит за пределы, ограниченные территорией АЗС.

Локализация ряда аварий возможна лишь на первых стадиях развития. При невозможности локализации аварии происходит цепное развитие – разгерметизация соседнего оборудования и выброс из него других продуктов и т. д., что приводит к эффекту «домино», особенно опасному при больших количествах пожаровзрывоопасных веществ на АЗС.

Система трубопроводов, арматуры и насосов более склонна к неполадкам, чем резервуарное оборудование, находящееся под давлением. И хотя выброс продукта из системы трубопроводов при аварии в основном меньше, чем из емкостного оборудования, отказ ее может привести также к дальнейшему развитию аварии с образованием эффекта «домино».

Учитывая специфику установок АЗС и современные методы анализа риска опасных производственных объектов, которые использовались для решения подобных проблем в других отраслях промышленности, можно предложить следующие основные этапы анализа риска эксплуатации установок на АЗС [4].

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 установок АЗС необходимо определить количество каждого вещества, которое находится в емкостном оборудовании (емкостях, резервуарах), содержащем наибольшее количество опасных веществ. При выявлении количества веществ в каждом виде оборудовании необходимо учесть их агрегатное состояние, установить и уточнить технологические параметры эксплуатации оборудования (температура и давление технологической 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.

На втором этапе на основе распределения веществ в каждом элементе оборудования с учетом физико-химических свойств веществ необходимо провести экспресс-оценку параметров возможного взрыва, пожара, характеристику токсического заражения с определением зон поражения и количества возможных жертв. Оценку можно провести по известным методикам [3–5], которые позволяют в короткие сроки с достаточной точностью для второго этапа определить возможные последствия аварийной ситуации на АЗС.

Третий этап анализа риска эксплуатации оборудования АЗС – анализ последствий, который включает оценку воздействия взрыва, пожара на людей, имущество, окружающую среду.

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. Выделяют два типовых сценария развития аварии на АЗС.

Первый сценарий предусматривает полное разрушение емкости с полным высвобождением хранимого в нем пожаровзрывоопасного вещества. Причинами разрушения емкости могут быть различные иницирующие события, вызванные как внутренними, так и внешними факторами, например землетрясение и подвижки земной поверхности, падение самолета и других летательных аппаратов, диверсии, террористические акты, тепловой удар и гидравлический разрыв. Согласно европейской статистике, вероятность этих событий является величиной порядка 10^{-8} , поэтому данный сценарий аварии в дальнейшем не рассматривается [3].

Второй сценарий предусматривает локальное разрушение установок с ЛВЖ или ГЖ. Расчет производится для трех вариантов:

- пожар-вспышка при локальном выходе продукта из емкости;
- пожар пролива ЛВЖ или ГЖ;

– огненный шар при разрыве емкости с веществом под давлением.

При попадании в пределы огненного шара либо пролива соседних резервуаров последние с вероятностью 60% взрываются в результате эффекта «BLEVE», образование которого происходит по следующей схеме [2]:

- охват пламенем резервуара, повышение давления внутри резервуара и нагрев металла с потерей его прочности;
- разрыв оболочки резервуара, выброс вещества и вскипание выброшенной жидкости;
- взрыв паров вскипевшей жидкости с зажиганием и образованием огненного шара.

На рисунке представлено «дерево событий» аварийной ситуации для количественного анализа аварии на АЗС. Цифры рядом с наименованием события показывают условную вероятность возникновения этого события, при этом вероятность иницирующего события (локального разрушения) принята равной 1.



Рисунок. «Дерево событий» локального разрушения емкости с ЛВЖ и ГЖ на АЗС

Результаты расчетов зон поражения ударной волной, пожаром пролива и огненным шаром, величины индивидуальных рисков для рассматриваемых типов аварий (см. таблицу) показывают, что наиболее опасным поражающим фактором является ударная волна, а наиболее опасным источником аварии – резервуары (автоцистерны вследствие меньших объемов веществ представляют меньшую опасность). Наименьшие последствия характерны для аварий с дизельным топливом.

Как известно [4, 5], величина недопустимого риска составляет более 10^{-4} , а минимально приемлемого – менее 10^{-6} . При величине риска 10^{-6} – 10^{-4} все решения принимаются исходя из экономических и социальных условий. В нашем случае индивидуальный риск (при нахождении в радиусе 30 м), рассчитанный по методике [5], для ударной волны составляет $(1,25–1,58) \cdot 10^{-5}$, для огненного шара – на порядок меньше $(2,41–3,93) \cdot 10^{-6}$, для пожара пролива – от $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $7,2 \cdot 10^{-7}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что мы попадаем в область риска, требующего дальнейших оценок для принятия решений.

**Зоны поражения при разрушении резервуаров (объем 50 м³)
и автоцистерн (объем 15 м³), содержащих ЛВЖ и ГЖ**

Искомый параметр	Бензин А-72		Бензин АИ-93		Дизельное топливо	
	Резервуар	Цистерна	Резервуар	Цистерна	Резервуар	Цистерна
Диффузионный факел						
Масса ЛВЖ и ГЖ, поступившей в атмосферу m , кг	38 560	11 568	38 265	11 479,5	38 450	11 535
Площадь пролива ЛВЖ и ГЖ F , м ²	7 500	2 250	7 500	2 250	7 500	2 250
Интенсивность испарения ЛВЖ и ГЖ W , кг/с·м ²	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$
Масса паров жидкости, участвующих во взрыве $m_{п}$, кг	9 120	2 736	9 200	2 760	64,6	19,4
Удельная теплота сгорания паров ЛВЖ и ГЖ $Q_{сг}$, Дж/кг	43 641	43 641	44 239	44 239	43 419	43 419
Величина избыточного давления ΔP , кПа (радиус 30 м)	353,6	146,7	359,7	149	16,81	9,73
Радиус зоны разрушений, м: полных (100 кПа) сильных (50 кПа) средних (30 кПа) слабых (10 кПа)	53,92 78,10 105,69 224,22	36,20 52,44 71,03 150,72	54,30 78,71 106,80 227,11	36,50 52,75 71,20 152,21	10,43 15,09 20,51 43,70	6,99 10,17 13,78 29,52
Условная вероятность поражения человека $Q_{вп}$	1,225	0,982	1,229	0,973	0,005	—
Индивидуальный риск R_n	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$6,44 \cdot 10^{-8}$	—
Пожар-вспышка						
Удельная массовая скорость выгорания ЛВЖ и ГЖ m^r , кг/м ² ·с	0,059	0,059	0,060	0,060	0,058	0,058
Эффективный диаметр пролива d , м	97,7	53,5	97,7	53,5	97,7	53,4
Высота пламени H , м	78,2	50,9	78,2	51,5	76,6	50,4
Угловой коэффициент облученности F_q	0,51	0,53	0,48	0,46	0,52	0,46
Интенсивность теплового излучения q , кВт/м ²	10,48	10,60	19,40	18,30	10,44	9,13
Условная вероятность поражения человека $Q_{вп}$	0,080	0,051	0,081	0,049	—	—
Индивидуальный риск R_n	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$7,49 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	—	—
Огненный шар						
Эффективный диаметр $D_{с,}$ м	105,0	70,9	105,4	71,1	20,8	14,1
Угловой коэффициент облученности F_q	0,15	0,14	0,15	0,14	0,012	0,01
Интенсивность теплового излучения q , кВт/м ²	68,21	63,74	68,50	63,30	5,52	4,68
Условная вероятность поражения человека $Q_{вп}$	0,902	0,551	0,910	0,559	—	—
Индивидуальный риск R_n	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$3,93 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	—	—

Как видно из таблицы, при авариях, сопровождающихся взрывом резервуаров или автоцистерн с ЛВЖ и ГЖ, возможны разрушения оборудования, конструкций зданий и тяжелое травмирование людей (ΔP более 50 кПа) в радиусе 78,7 м для бензинов и 15,1 м для дизельного топлива. Средние, легкие травмы и контузии возможны в радиусе от 78,7 до 160 м для бензинов и от 15,1 до 43,7 м для дизельного топлива. В целом зона, в которой возможно травмирование людей, составляет 230 м.

При возникновении аварий в виде пожаров проливов бензинов возможно воздействие на работников АЗС теплового излучения с получением ожогов различной степени тяжести в радиусе 25 м (автоцистерна) и 50 м (резервуар).

При сгорании огненного шара воздействие теплового излучения на человека распространится в радиусе до 35 м для бензинов и до 11 м для дизельного топлива. Необходимо отметить, что поражающий фактор огненного шара резко ослабевает при удалении от границы эффективного радиуса, и для людей, находящихся на поверхности, даже непосредственно под огненным шаром, поражение редко бывает стопроцентным. Вместе с тем опасность огненного шара заключается в возможности аварии с образованием эффекта «домино».

Заключение. Сравнение полученных результатов последствий аварий на АЗС (радиусов зон воздействия) с минимальными расстояниями от АЗС до объектов, к ней не относящихся [6], показывает, что даже при соблюдении требований законодательства существует вероятность повреждений и разрушения соседних зданий и поражения людей (не относящихся к работникам АЗС), которые находятся в районе аварии.

Анализ зон воздействия взрыва помогает принимать решения по проектированию и размещению взрывопожароопасных объектов (АЗС) в черте города, позволяет спланировать мероприятия, направленные на предотвращение и сведение к минимуму нежелательных последствий чрезвычайных ситуаций взрывного характера.

Расчеты последствий воздействия взрывных явлений при ЧС могут быть использованы широким кругом заинтересованных научно-исследовательских организаций и предприятий различного профиля, имеют практический интерес для органов республиканского и местного управления, штабов ГО, подразделений МЧС.

Результаты оценки риска могут быть использованы при обосновании страховых тарифов при страховании ответственности за ущерб окружающей среде от аварий и выработке мер безопасности.

Литература

1. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044–89 ССБТ. – Введ. 01.01.91. – М.: Гос. комитет по стандартам, 1991. – 156 с.
2. Пожарная безопасность. Общие требования: ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. – Введ. 01.07.92. – М.: Гос. комитет по стандартам, 1992. – 108 с.
3. Методические указания по проведению анализа риска опасных промышленных объектов: РД 08–120–96: утв. Госгортехнадзором России 12.07.96. – М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 1996. – 28 с.
4. Методические указания по проведению анализа риска опасных производственных объектов: утв. Госгортехнадзором России 10.07.01. – М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 2001. – 35 с.
5. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Категорирование помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности: НПБ 5–2005. – Введ. 01.07.05. – Минск: Система противопожарного нормирования и стандартизации, 2005. – 26 с.
6. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Автозаправочные станции: НПБ 38–2003. – Введ. 01.10.03. – Минск: Система противопожарного нормирования и стандартизации, 2003. – 48 с.

Д. И. Чиркун, ассистент; С. В. Ярмолик, ассистент;
А. Э. Левданский, доцент; Э. И. Левданский, профессор

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ ПЛЕНКИ АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

In article materials on research of processes of preparation of the waste consisting from composition ABS + PVC and foamed polyurethane, for the purpose of their repeated processing are presented. The analysis of a problem of a reuse of production wastes above the specified polymeric materials is carried out. The expediency of introduction before process of pneumoclassification of a mix of polymers on separate components a stage detach films ABS + PVC from foamed polyurethane is proved. Results of joint experimental researches on processing of a mix of polymers on semiindustrial model detach cars and to division in the air gravitational qualifier are resulted. On the basis of skilled data optimum operating modes of the equipment are defined, taking into account requirements technological parametres are picked up for volume of a processed waste.

Введение. В настоящее время актуальность проблем, связанных с переработкой и утилизацией производственных отходов, не может вызывать сомнений, так как их решение имеет важное экономическое и экологическое значение [1].

Одним из отходов, образующихся в ходе основного производства на Осиповичском заводе автомобильных агрегатов, являются некондиционные пластины. Указанные пластины представляют собой двухкомпонентную смесь, состоящую из пленки смесевой композиции акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) с поливинилхлоридом (ПВХ) и слоя на ней пенополиуретана (ППУ). Совместная переработка этих полимеров не представляется возможной, поэтому нами была разработана технологическая схема для разделения смеси на отдельные компоненты [2]. Это позволит предприятию повторно использовать пленку АБС + ПВХ для изготовления различных изделий и, естественно, снизить объем материала, идущего в отвал.

Апробация технологической схемы на полупромышленном оборудовании показала, что при оптимальных рабочих параметрах оборудования можно добиться глубины переработки отходов 50–55% и чистоты готового продукта 94–96%. Полученный результат был оценен руководством предприятия положительно, однако все же практически половину отходов необходимо будет направлять в отвалы. Поэтому возникла необходимость в дополнительных исследованиях процесса разделения отходов на отдельные компоненты с целью повышения, в первую очередь, глубины переработки отходов, а также качества конечных продуктов.

Основная часть. Основной технологической установкой в схеме разделения смеси отходов на компоненты является воздушный гравитационный классификатор с пересыпными конусами, разработанный на уровне изобретения сотрудниками кафедры механики материалов и

конструкций БГТУ. Исследования этого аппарата применительно к процессу отделения пленки АБС + ПВХ от включений ППУ позволили выявить некоторые проблемы, не позволяющие добиться достаточно высоких технико-экономических параметров оборудования.

Во-первых, расчетные скорости витания частиц АБС + ПВХ и ППУ достаточно близки между собой [2]. Хотя частицы этих полимеров значительно отличаются по плотности, но и их форма также различна: АБС + ПВХ – пленка, а частицы ППУ имеют форму, близкую к неправильной округлой или кубической. Поэтому при одинаковом эквивалентном диаметре частицы этих полимеров имеют сопоставимые массу и миделево сечение, что и объясняет схожесть их аэродинамического поведения в восходящем воздушном потоке. В результате обеспечить четкое разделение этих материалов по плотности в диапазоне крупности частиц от нуля до нескольких миллиметров оказалось весьма сложно.

Во-вторых, еще одной причиной низкой эффективности разделения смеси является наличие в ней частиц, представляющих собой сrostки пленки АБС + ПВХ с ППУ. Содержание их в исходной массе отходов составляет от 8 до 16%. Естественно, поведение таких частиц в восходящем воздушном потоке практически непредсказуемо, и говорить о качественной классификации здесь не приходится.

Для решения данных проблем было предложено включить в технологическую схему разделения отходов после ножевой мельницы отслаивающую машину. Назначение отслаивающей машины заключается в расслоении сrostков пленки АБС + ПВХ с ППУ, а также в дополнительном измельчении частиц ППУ с целью смещения дисперсного состава этой фракции в сторону более мелкого класса и обеспечения за счет этого ее гарантированного уноса с восходящим воздушным потоком в классификаторе.

Схематично устройство отслаивающей машины представлено на рис. 1.

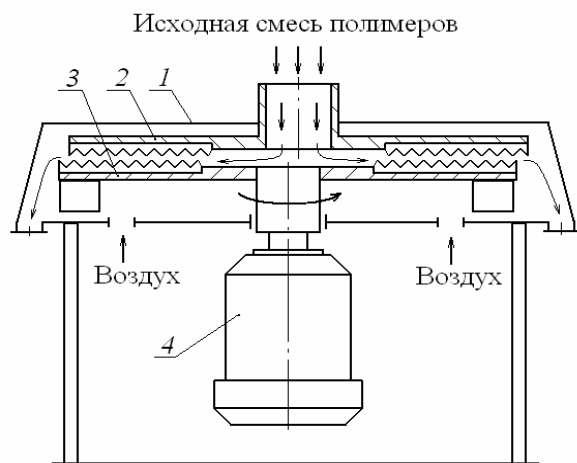


Рис. 1. Отслаивающая машина:
1 – корпус; 2 – неподвижный диск;
3 – вращающийся диск; 4 – электродвигатель

Основными рабочими органами отслаивающей машины являются два горизонтальных рельефных диска 1 и 2, установленных с эксцентриситетом друг относительно друга. Верхний диск неподвижен, а нижний приводится во вращение от электродвигателя 4. Для изменения зазора между дисками предусматривается возможность перемещения в вертикальном направлении верхнего неподвижного диска.

Рельефная поверхность дисков 1 и 2 имеет зубчатую форму. Величина угла при вершине зуба в машинах подобного типа зависит в основном от твердости и абразивных свойств обрабатываемого материала, может колебаться, как правило, в пределах от 60 до 150° [3]. В нашем случае обрабатываемые отходы имеют невысокую твердость и малоабразивны, поэтому, согласно рекомендациям [3], была принята величина угла при вершине зуба равная 90°.

При работе машины исходная смесь полимеров, подаваемая во внутреннюю полость агрегата, под действием центробежных сил перемещается в пространстве между дисками от центра вращения к периферии, при этом частицы материала подвергаются расслоению за счет раздавливающе-стирающего воздействия рельефной поверхности дисков. Помимо расслоения, частицы ППУ в зависимости от величины зазора между дисками дополнительно измельчаются до более мелких фракций, в то время как частицы пленки АБС + ПВХ имеют незначительную толщину и свободно проходят между дисками.

Для оценки эффективности работы отслаивающей машины были проведены ее экспериментальные исследования на полупромышленной модели, которая имела следующие

конструктивные параметры: диаметр отслаивающих дисков – 400 мм, диаметр корпуса – 480 мм. Привод нижнего рельефного диска осуществлялся электродвигателем с установленной мощностью 5,5 кВт.

Основными параметрами, влияющими на процесс отслаивания, являются величина зазора между дисками и частота вращения нижнего диска.

На рис. 2 представлены усредненные кривые полных проходов ППУ, полученные при различной величине зазора δ_d между рельефными дисками и частоте вращения нижнего диска $n_d = 1500$ об/мин.

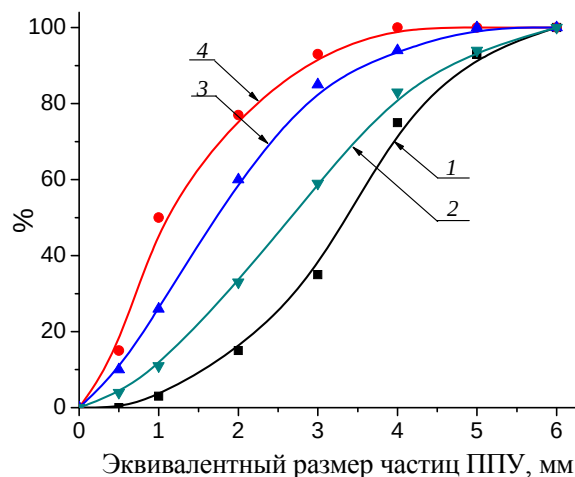


Рис. 2. Дисперсный состав ППУ при различной величине зазора δ_d между рельефными дисками:
1 – исходный продукт; 2 – $\delta_d = 2,5$ мм;
3 – $\delta_d = 2$ мм; 4 – $\delta_d = 1,5$ мм

Эксперименты показывают, что с уменьшением зазора между дисками крупность фракции ППУ существенно снижается, при этом в обработанном ППУ максимальный размер частиц уменьшается с 6 до 3,5–4 мм. Это оказывает положительный эффект при разделении пленки АБС + ПВХ от ППУ в воздушном гравитационном классификаторе, так как частицы меньшего размера имеют меньшие скорости витания и вероятность их уноса с газовым потоком существенно увеличивается.

Сросшихся частиц АБС + ПВХ пленки с ППУ после обработки отходов в отслаивающей машине уже при зазоре между дисками 2 мм практически не встречается (не более 1–2%). При увеличении зазора между дисками более 2 мм содержание сросшихся частиц резко увеличивается и уже при $\delta_d = 3,5$ –4 мм обработанный материал по составу не отличается от исходного.

Частота вращения нижнего диска в пределах от 500 до 1500 об/мин на дисперсный состав обрабатываемых продуктов и содержание сросшихся частиц практически не влияет.

От этого параметра существенно зависит производительность отслаивающей машины. Естественно, ее величина должна быть достаточной для обеспечения потребности предприятия в переработке скапливающихся отходов.

На рис. 3 представлены графические зависимости, отражающие влияние частоты вращения нижнего диска на производительность машины при различной величине зазора между отслаивающими дисками.

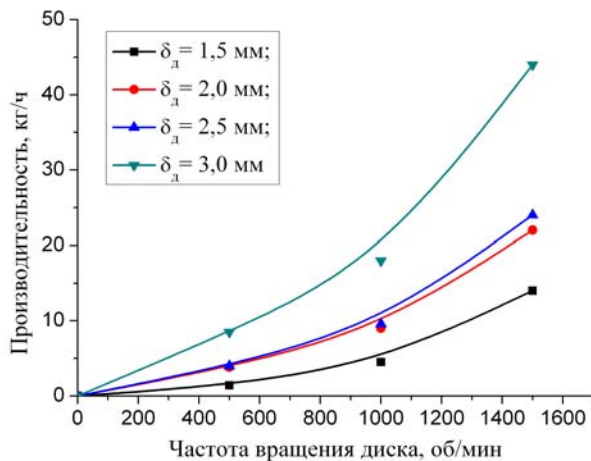


Рис. 3. Производительность отслаивающей машины

Опытные данные показывают, что с повышением частоты вращения диска производительность машины увеличивается, что объясняется ростом центробежных сил, действующих на материал. Вместе с тем снижение величины зазора между дисками приводит к падению производительности, так как уменьшается проходное сечение канала, по которому движется обрабатываемый материал.

Анализ результатов экспериментов, представленных на рис. 2, 3, показывает, что оптимальными параметрами отслаивающей машины с точки зрения обеспечения качества обработки отходов АБС + ПВХ с ППУ и производительности установки являются зазор между отслаивающими дисками 2 мм и частота вращения нижнего диска 1500 об/мин.

После обработки исходной смеси отходов АБС + ПВХ пленки с включениями ППУ в отслаивающей машине полученный материал подвергался разделению на отдельные компоненты в воздушном классификаторе. В результате было установлено, что чистота готового продукта практически не изменилась и составила 95–96%, а выход готового продукта относительно исходной массы отходов увеличился с 50–55 до 60–65%. Это объясняется тем, что в отслаивающей машине происходит своеобразное доизмельчение материала, поэтому нет необходимости в предварительном разделении материала после ножевой дробилки перед воздушной классификацией на два более узких класса крупности, один из которых (крупный) отводился в отходы.

Заключение. Внедрение отслаивающей машины в технологическую схему переработки отходов АБС + ПВХ пленки с включениями ППУ на компоненты позволило:

- существенно, на 10–15%, повысить выход пленки АБС + ПВХ и, тем самым, снизить объемы отходов, идущих в отвалы;
- отказаться от стадии предварительного разделения материала на два более узких класса крупности перед воздушной классификацией, что уменьшило количество единиц оборудования, необходимого для работы технологической линии.

Литература

1. Шаповалов, В. М. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов / В. М. Шаповалов, З. Л. Тартаковский. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2003. – 262 с.
2. Разработка технологической схемы для разделения отходов АБС + ПВХ пленки с включениями ППУ на компоненты / С. В. Ярмолик [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 117–121.
3. Андреев, С. Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / С. Е. Андреев, В. А. Перов, В. В. Зверевич. – М.: Недра, 1980. – 415 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИНЕЙНО-ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТЬЮ

In article materials on research of processes of impregnation of woven materials on the basis of glass threads by a modelling liquid with viscous properties similar to typical thermojet pitches are presented. The analysis of the mechanism of filling of the porous environment is carried out by the generated woven structure, influencing factors are revealed. The expediency of use of a method of final elements for the description interlaminar currents binding is established, recommendations about the description of settlement model are given. It is offered to use as settlement model the modified theory heat conductivity orthotropic bodies, the substantiation of replacement of physical constants on characteristics of structure and property of a liquid is presented. Results of calculation of duration of impregnation for modelling disk samples of a small thickness depending on viscous properties binding and pressure of injection are resulted. Comparison of experimental and settlement parametres is spent, the conclusion about reliability of settlement model is drawn.

Введение. Процесс течения жидкости при пропитке тканых стекловолоконистых наполнителей трудно поддается математическому анализу. В настоящее время не существует универсальной модели, адекватно описывающей процесс пропитки. Зачастую моделируют требуемую структуру в лабораторных условиях, определяют показатели процесса и с помощью масштабирования переносят их на реальные изделия.

При укладке слоев ткани в пакет возникает структура переменного по объему гидравлического сопротивления. Процесс течения в данном случае можно рассматривать как набор последовательных событий. На начальной стадии течение жидкости наблюдается в межслоевых областях, обладающих наименьшим сопротивлением. С увеличением длины затекания происходит рост градиента давления с максимумом в зоне впрыска, а следовательно, изменяется характер течения в зоне больших давлений – пропитка слоев ткани. И в последнюю очередь происходит заполнение пустот в пучке волокон нити, обладающей наибольшим гидравлическим сопротивлением. Схема течения связующего отображена на рис. 1.

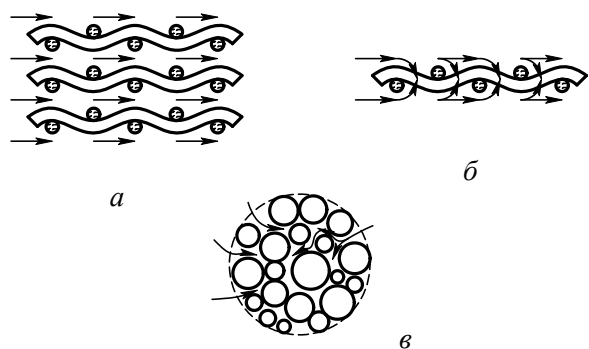


Рис. 1. Схема течения связующего при пропитке тканых наполнителей:

a – межслоевое течение;

б – пропитка слоя ткани; *в* – пропитка нити

Все стадии процесса пропитки тканого наполнителя взаимосвязаны и осуществляются одновременно, с некоторым запаздыванием из-за различий в проницаемости элементов структуры. Однако процесс межслоевого течения является определяющим возможностью заполнения связующим всего пакета.

Основная часть. Современные средства численного моделирования поведения материалов позволяют с достаточной достоверностью прогнозировать параметры процессов. Для использования существующих программных продуктов, моделирующих течение жидкости, необходимо создание геометрии пустот с учетом их вероятностного распределения по объему пакета. Однако для описания структуры, полученной укладкой в формообразующую полость оснастки тканых наполнителей сложного плетения, необходимо введение очень большого количества конечных элементов при значительном упрощении геометрии модели, что, в свою очередь, значительно снижает достоверность получаемых результатов.

Для упрощения расчетной модели приняты ряд допущений: материал моделируется как однородное по объему тело с анизотропией свойств по трем направлениям: основа, уток и перпендикулярно слою; свойства материала неизменны в процессе течения (структура ткани постоянна).

При проведении анализа литературных источников [1–5] установлено, что течение жидкости при заполнении пористой среды хорошо описывается уравнением теплопроводности (1), которое по структуре соответствует закону течения жидкости (2):

$$\rho C \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \ddot{q} + \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial T}{\partial x} \right); \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_{\varphi} \varphi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x C_{\varphi} \varphi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y C_{\varphi} \varphi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z C_{\varphi} \varphi) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma_{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma_{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma_{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) + S_{\varphi}, \quad (2)$$

где K_x, K_y, K_z – коэффициенты теплопроводности по направлениям; T – температура; v_x, v_y, v_z – коэффициенты переноса массы по направлению; ρ – плотность материала; C – удельная теплоемкость; C_{φ} – вязкость материала; Γ_{φ} – коэффициент проницаемости среды.

При использовании модели теплопроводности необходимо осуществить адекватную замену коэффициентов.

Как можно предположить из общего вида зависимостей, замена коэффициентов в уравнениях не скажется на точности расчетов.

Однако в связи с различием физического смысла используемых в уравнениях (1) и (2) показателей встает вопрос равнозначной их замены. Вместо плотности вводили коэффициент вязкости, коэффициенты теплопроводности заменяли коэффициентами проницаемости среды по направлениям, а удельную теплоемкость – коэффициентом уплотнения материала (отношение пористости материала к давлению $C = (1 - P_n) / p$).

Результаты решения по методу конечных элементов представлены в таблице. Граница потока течения и время пропитки, полученные по экспериментальным данным через определенные интервалы времени, показаны на рис. 2 и 3. При расчете использовали численные показатели свойств компонентов, определенных опытным путем.

Таблица

Коэффициенты проницаемости материала

Объемное содержание наполнителя P_n	Глубина затекания, мм		Время течения, мин	Вязкость μ , Па·с	Давление p , атм	Коэффициент проницаемости K , $\times 10^{-12} \text{ м}^2$	
	Основа	Уток				Основа	Уток
0,6	70 (5%)	50 (4%)	23	1,1	1	12,5	5,6
0,55	73 (9%)	56 (6%)	18	1,1	1	18,4	9,1
0,5	67 (5%)	48 (2%)	12	1,1	1	23,6	9,8
0,55	67 (1,5%)	55 (4%)	10	1,1	1.6	22,2	11,1
0,55	63 (11%)	53 (4%)	6	1,1	2.3	22,3	11,2
0,55	62 (1%)	50 (0,5%)	30 с	0,4	1	135	88

Примечание. В скобках указано отклонение расчетных данных от экспериментальных значений.

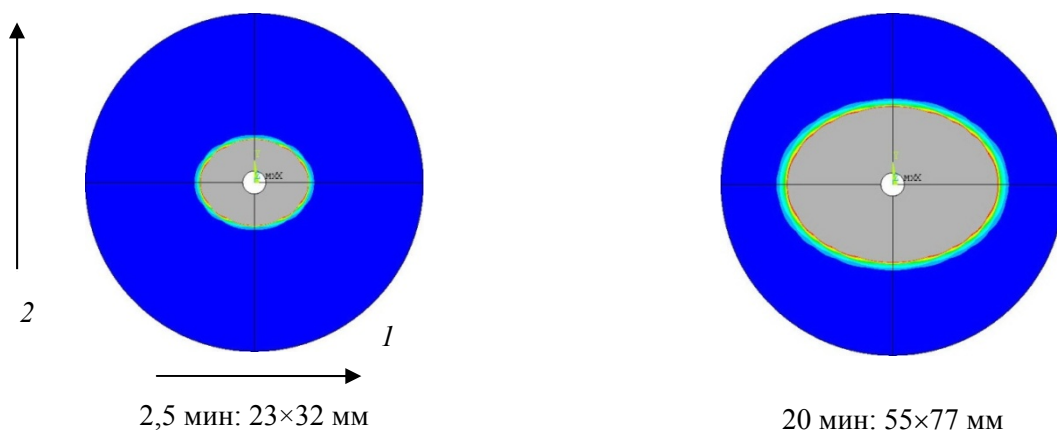


Рис. 2. Расчетный фронт потока жидкости в среде ANSYS в зависимости от времени (вязкость 1,1 Па·с, давление 1 атм, объемное содержание наполнителя 55%):
1 – направление основы; 2 – направление утка

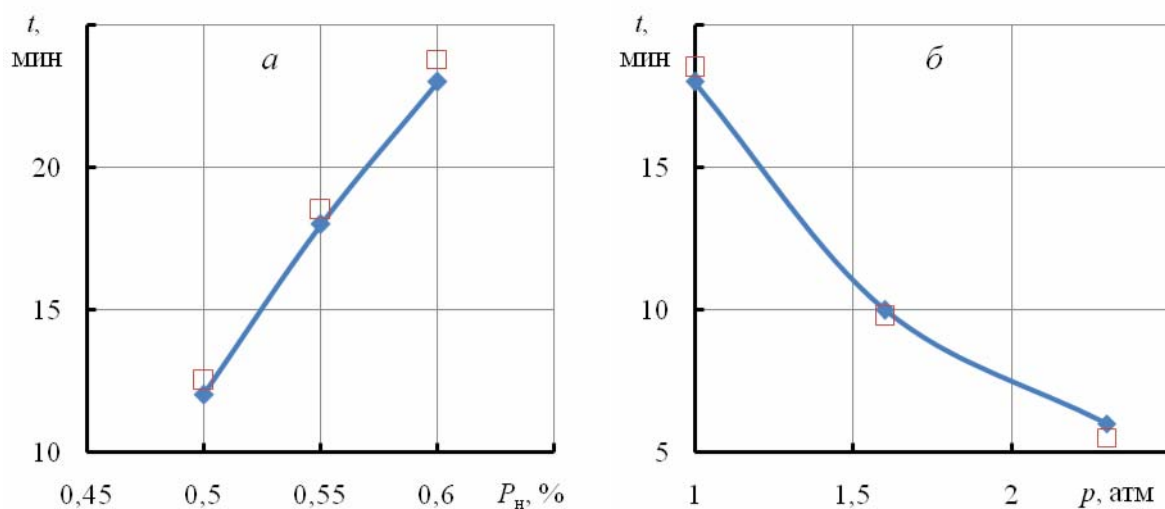


Рис. 3. Длительность пропитки на расстояние 70 мм по основе в зависимости от: *а* – степени наполнения; *б* – давления впрыска; точки – экспериментальные данные, линии – расчет

В качестве граничных условий использовали опытные данные по осредненным коэффициентам проницаемости среды как функцию вязкости, давления и степени наполнения (см. таблицу) при условии переменной пористости волокнистой системы от градиента давления.

Полученные данные для модельного образца указывают на то, что корреляция между расчетом и экспериментом довольно тесная (см. рис. 2), а это свидетельствует о достоверности полученных результатов. Разброс значений не превышает 10%.

Заключение. Использование упрощенных методик расчета и прогнозирования, а также внедрение компьютерных средств моделирования процессов пропитки в настоящее время актуально и позволяет решать ряд проблем:

- упростить экспериментальное оборудование по определению показателей структуры тканых материала и ее проницаемости для связующих смол;

- существенно снизить продолжительность подготовительных работ;

- создать возможность прогнозирования параметров процесса перколяции для изделий сложной пространственной формы.

Литература

1. Delopments in processing long fibre reinforced thermoplastic injection moulding compounds / J. N. Grimwood [et al.]. – P. 1. ICI Advanced Materials Business Group. Gore Vetron Research and Technology, Wilton, Sept. – 1988.
2. Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix. Tagungshandbuch. – Esslingen: Expert-Verlag, 1997. – S. 337.
3. Gutowski, T. G. The consolidation of laminate composites / T. G. Gutowski // J. Composite Materials. – 1987. – Vol. 21, № 2. – P. 172–188.
4. Gibson, A. G. Modification of Darsy's law to model mould interface effects in composites processing / A. G. Gibson // Composite Manufacturing. – 1992. – Vol. 3, № 2. – P. 113–118.

ПОВЕДЕНИЕ ТКАНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПРИ ПРОПИТКЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

The behaviour of a glass-fiber material under loading is investigated and dependences of change of porosity and a degree of filling on pressure of condensation are received. It is shown, that at pressure of condensation 0,6 MPa porosity accepts the minimal value and at the further increase in effort of compression practically does not change.

On physical model process of current of a liquid in porous space is researched. It is shown, that factors of permeability of system do not remain constants and depend on such factors as a direction of current (a basis, ducks), time of current, a degree of filling, pressure of submission and viscosity of a liquid.

The received values of factors of permeability of system can be used at mathematical modelling current of the liquid environment through porous space in calculations of time of impregnation of a glass-fiber material for real designs.

Введение. В настоящее время большинство крупногабаритных изделий из стеклопластика изготавливают методом инжекционного формования (RTM – Resin Transfer Molding). Данная технология имеет ряд преимуществ по сравнению с широко применяемым методом контактного формования. В частности, снижаются отходы материалов, изделие имеет более точные размеры и более однородно по объему (отсутствуют воздушные включения), снижается время изготовления изделий, что приводит к уменьшению их себестоимости [1].

Однако следует отметить недостатки, которые могут возникать при изготовлении крупногабаритных изделий: нестабильность значений объемного содержания наполнителя, неравномерное содержание воздушных включений, возможное образование отдельных непропитанных участков или полная остановка процесса пропитки – «запирание» системы [2].

Для анализа причин возникновения дефектов структуры необходимо иметь представление о процессе пропитки с учетом реальных особенностей структуры порового пространства.

Целью данной работы являлось изучение процессов пропитки и определение коэффициентов проницаемости стекловолоконного наполнителя в зависимости от различных параметров процесса.

В работе исследовали проницаемость стеклотканки марки Т10-80 производства ПО «Стекловолокно» (г. Полоцк). В качестве модельной жидкости использовали глицерин и его смеси с водой, параметры течения которых близки по значениям реальным термореактивным связующим.

Основная часть. Тканые наполнители являются упругими пористыми материалами. При формировании наполнитель подвергается деформированию, при этом изменяется толщина пакета, его пористость и, соответственно, степень наполнения.

Для обобщения результатов всех экспериментов выражали степень уплотнения пакетов

через отношение текущей толщины к ее начальному значению. Полученные зависимости представлены на рис. 1.

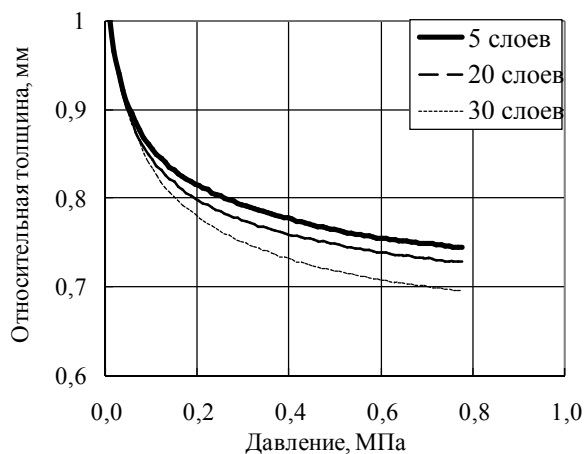


Рис. 1. Изменение относительной толщины пакета наполнителя от давления уплотнения

Изменение относительной толщины пакетов практически не зависит от количества слоев и подчиняется степенной зависимости типа $y = 0,7x^{-0,077}$.

Поскольку в процессе пропитки под давлением уплотненного пакета связующее заполняет все межволоконное пространство, то можно принять, что относительная объемная пористость пакета Π и относительное объемное содержание связующего $P_{св}$ в материале имеют одинаковое значение. Тогда имеем выражение для определения относительного объемного содержания наполнителя:

$$P_{нап} = 1 - P_{св} = 1 - \Pi.$$

Пористость пакета определяли из выражения

$$\Pi = 1 - \frac{m\eta}{\rho H_p},$$

где Π – относительная объемная пористость пакета; m – масса единицы площади тканого

наполнителя, кг/м^2 ; n – число слоев ткани в пакете; ρ – плотность волокна, из которого изготовлена ткань, кг/м^3 ; H_p – толщина пакета при давлении p , мм.

Полученные зависимости изменения степени наполнения от давления для различного числа слоев наполнителя представлены графически на рис. 2.

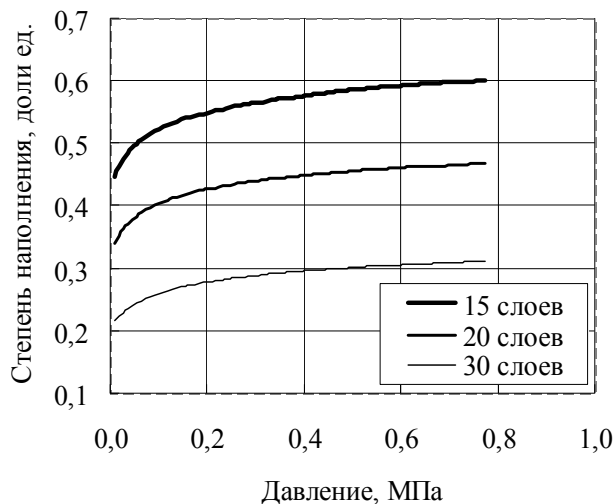


Рис. 2. Изменение степени наполнения от давления уплотнения пакетов наполнителя

Степень наполнения при величине давления 0,6 МПа достигает постоянного значения и при дальнейшем увеличении давления практически не изменяется.

Экспериментальные данные поведения наполнителя при сжатии использовали при определении коэффициентов проницаемости системы с заданной степенью уплотнения (степенью наполнения).

Для определения коэффициентов проницаемости системы использовали установку, реализующую двухмерное течение жидкости в системе. Схема приспособления представлена на рис. 3.

К металлическим плитам 1 и 2 приклеивали пластины оргстекла 4. Между ними укладывали слои наполнителя. Болтами сжимали пакет до получения требуемой степени наполнения, основываясь на экспериментальных зависимостях (см. рис. 3).

Величину зазора между плитами контролировали щупом. Далее связующее подавали в форму при заданном давлении, которое контролировали манометром 6.

Верхняя плита имеет отверстия для наблюдения за распространением фронта связующего. В течение определенного промежутка времени, через смотровые отверстия фиксировали координаты (x_i ; y_i) пропитанной части пакета.

Процесс пропитки прекращали, когда фронт связующего прошел 4/5 длины плиты.

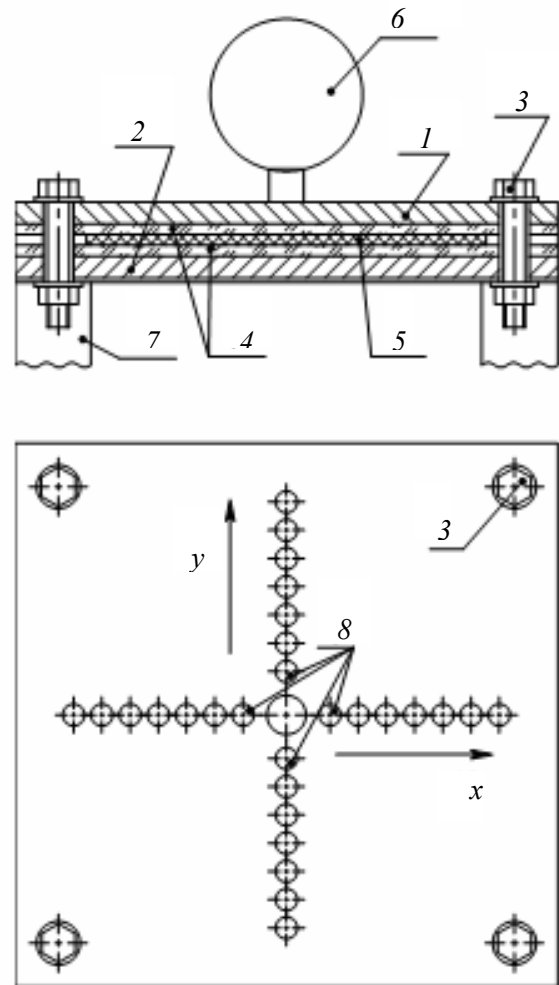


Рис. 3. Схема приспособления для изучения процесса пропитки: 1 – плита верхняя; 2 – плита нижняя; 3 – зажимные болты; 4 – оргстекло; 5 – стеклоткань; 6 – манометр; 7 – рама; 8 – отверстия. Ось x – направление утка, ось y – направление основы

Коэффициент проницаемости K_i в двух направлениях определяли по формуле

$$K_i = \frac{\mu v_i l_i}{\Delta p},$$

где μ – вязкость модельной жидкости, Па·с; v_i – скорость перемещения фронта жидкости в направлении x или y ; l_i – длина участка в направлении x или y ; Δp – перепад давлений.

Осредненные результаты эксперимента представлены в таблице.

С течением времени значение пористости системы изменяется, соответственно изменяется скорость прохождения фронта жидкости и, следовательно, коэффициент проницаемости (рис. 4, 5).

Значения коэффициентов проницаемости в зависимости от параметров процесса

Толщина пакета наполнителя h , мм	Степень наполнения $P_{\text{нап}}$	Давление пропитки p , МПа	Вязкость связующего μ , Па·с	Коэффициент проницаемости, м ²	
				вдоль утка K_x	вдоль основы K_y
В зависимости от степени наполнения					
2,8	0,6	0,1	1,12	$1,25 \cdot 10^{-11}$	$5,59 \cdot 10^{-12}$
3,1	0,55	0,1	1,12	$1,84 \cdot 10^{-11}$	$9,07 \cdot 10^{-12}$
3,4	0,50	0,1	1,12	$2,36 \cdot 10^{-11}$	$9,77 \cdot 10^{-12}$
В зависимости от давления					
3,1	0,55	0,1	1,12	$1,84 \cdot 10^{-11}$	$9,07 \cdot 10^{-12}$
3,1	0,55	0,16	1,12	$2,22 \cdot 10^{-11}$	$1,11 \cdot 10^{-11}$
3,1	0,55	0,23	1,12	$2,23 \cdot 10^{-11}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$
В зависимости от вязкости					
3,1	0,55	0,1	0,40	$1,35 \cdot 10^{-10}$	$8,80 \cdot 10^{-11}$
3,1	0,55	0,1	1,12	$1,84 \cdot 10^{-11}$	$9,07 \cdot 10^{-12}$

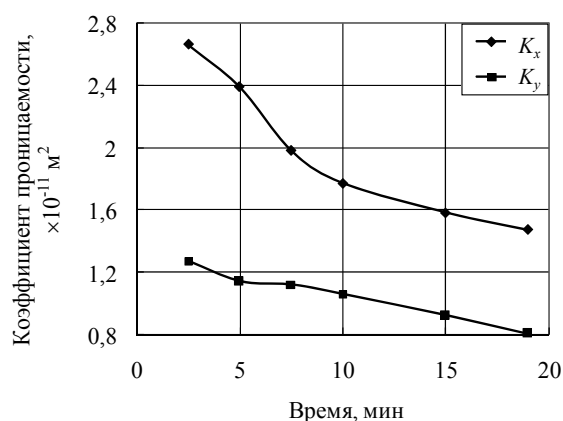


Рис. 4. Зависимость коэффициентов проницаемости от продолжительности процесса пропитки

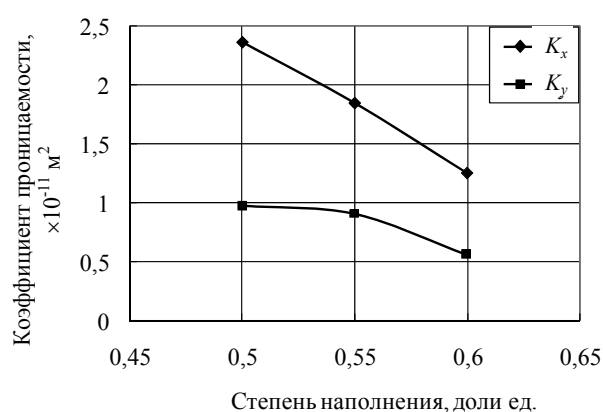


Рис. 5. Зависимость коэффициентов проницаемости системы от степени наполнения

Заключение. В работе изучено поведение стекловолоконного материала под нагрузкой и получены зависимости изменения пористости и содержания наполнителя от давления уплотнения. Было выяснено, что при давлении уплотнения 0,6 МПа степень уплотнения достигает максимального значения.

Показано, что коэффициенты проницаемости системы не остаются постоянными и зависят от таких факторов, как направление течения (основа, уток), время течения, степень наполнения, давление подачи и вязкость жидкости. В процессе течения коэффициенты проницаемости в зависимости от степени наполнения изменяются от $5,59 \cdot 10^{-12}$ до $9,77 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ в на-

правлении основы и от $1,25 \cdot 10^{-11}$ до $2,36 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$ в направлении утка. Полученные значения коэффициентов проницаемости системы использовали при математическом моделировании течения жидкой среды через поровое пространство при расчетах времени пропитки наполнителя для реальных конструкций.

Литература

1. Ефимов, В. Г. Опыт изготовления крупногабаритных деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением / В. Г. Ефимов, Е. А. Курочкин. — Л.: Знание, 1977. — 19 с.
2. Техника переработки пластмасс / под ред. И. Н. Басова. — М.: Химия, 1985. — 480 с.

О. Н. Опанасенко, доцент Института общей и неорганической химии НАН Беларуси; Э. Т. Крутько, профессор;
Е. Ф. Островская, мл. науч. сотрудник Института общей и неорганической химии НАН Беларуси;
О. В. Лукша, мл. науч. сотрудник Института общей и неорганической химии НАН Беларуси;
О. В. Щурко, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИТУМОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Influence of quantity of amine-type addition that improving adhesion of bitumen to the rock material on kinetics of achievement of plastic strength of the composite addition in bitumen on basis of epoxy resin and on structural-rheological characteristics of the bituminous-polymer composition has been studied. It was established that improvement of strength and viscoelastic properties of the bituminous-polymer composition is bound up with passing chemical reaction between the composite chemical addition and surfactant (amine-type adhesion addition) with formation three-dimensional cell in the bitumen structure. Formation of the structure in the bituminous-polymer composition on basis of epoxy resin regulates by temperature effect.

Введение. Одно из перспективных направлений повышения качества асфальтобетонов [1] – введение добавок олигомеров, которые, занимая промежуточное положение между полимерами и мономерами, имеют, как правило, жидкую консистенцию, что обеспечивает существенные технологические преимущества их использования по сравнению с полимерами [2, 3]. В связи с этим определенный интерес представляет использование эпоксидной смолы в качестве модификатора битума. Химическая реакция между эпоксидной смолой и отвердителем приводит к образованию трехмерной решетки в битуме. Битумополимерная композиция (БПК) после реакции полимеризации приобретает все свойства твердого тела, обладающего высокой когезией и обеспечивающего хорошее соединение с минеральными материалами. Однако применение этой композиции не дает возможность получить материалы с пластичными свойствами. Вследствие этого перспективным направлением является разработка комплексных вяжущих на основе битумов с пластифицирующими низкомолекулярными и структурирующими высокомолекулярными компонентами.

Целью работы является исследование влияния количества добавки аминного типа, усиливающей адгезию битума к минеральным материалам, на кинетику набора пластической прочности композиционной добавки в битум на основе эпоксидной смолы и структурно-реологические характеристики полученных битумополимерных композиций.

Основная часть. Объекты исследования. Для исследования использовали битум нефтяной дорожной марки БНД 90/130. Композиционная химическая добавка (КХД) в битум представляла собой смесь, состоящую из эпоксидно-диановой неотвержденной смолы марки ЭД-20 и пластификатора – смеси диоксановых спиртов и

их высококипящих эфиров при соотношении компонентов 1/3. В качестве отвердителя использовали присадку адгезионную аминного типа Белэм Д (ТУ РБ 190512898.001-2004).

Для проведения исследования были приготовлены образцы, состоящие из КХД и отвердителя при следующем весовом соотношении соответственно: 20 : 1 (образец № 1); 20 : 3 (образец № 2); 20 : 5 (образец № 3).

С целью исследования структурно-реологических свойств БПК были приготовлены образцы битума, модифицированного КХД и отвердителем. В битум при $T = 100^\circ\text{C}$ вводили в необходимом количестве отвердитель, перемешивали и добавляли КХД. Для равномерного распределения компонентов по всему объему БПК нагревали до $T = 110^\circ\text{C}$ и перемешивали в течение 10 мин. Было получено 4 образца: БПК1 – без отвердителя; БПК2, БПК3 и БПК4 на основе образцов № 1–3 соответственно.

Методы испытаний. Измерения объемной плотности образцов, характеризующей степень их отверждения, проводились с использованием пенетрационного конуса на полностью автоматическом компьютеризированном приборе «Процессор-тензиометр К100 МК2» (рис. 1) фирмы «Krus» (Германия). Регистрация данных и расчет производился с использованием программного обеспечения LabDesk™.

Сущность метода пенетрации заключается в определении силы, затраченной на проникновение конуса с известными параметрами (длина, диаметр, угол наклона и вес) в исследуемый образец, как функции глубины погружения.

Структурно-реологические свойства БПК изучали на ротационном вискозиметре «Рео-тест-2» с использованием коаксиального цилиндрического измерительного устройства Searle, принцип которого основан на измерении вязкости материала, помещенного в кольцевую щель, образующуюся между двумя коаксиаль-

ными цилиндрами. Исследования структурно-реологических параметров БПК проводили при температурах 25 и 50°C.



Рис. 1. Процессор-тензиометр K100 MK2

Результаты и их обсуждение. Важнейшей механической характеристикой дисперсных структур является прочность – способность сопротивляться разрушению под действием приложенных механических напряжений. Анализируя графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу для погружения его в систему, от глубины погружения конуса (рис. 2–4), можно сделать вывод о том, что прогрев в течение 30 мин при 50°C практически не влияет на изменение прочностных характеристик исследуемых образцов.

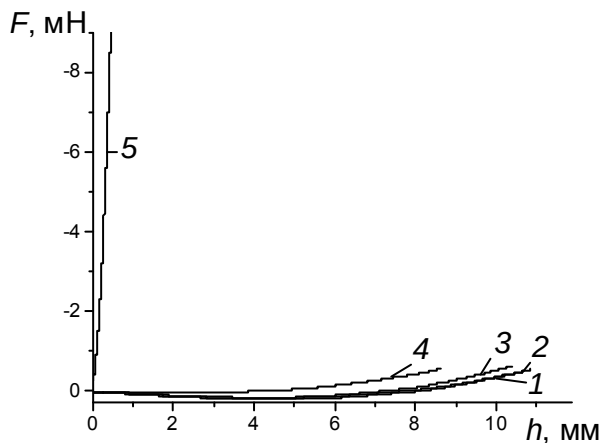


Рис. 2. Графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу, от глубины его погружения для образца № 1:
1 – после приготовления образца;
2 – после прогрева при 50°C в течение 30 мин;
3 – через сутки после приготовления;
4 – после прогрева при 130°C в течение 10 мин;
5 – через 3 сут после приготовления

Для образца № 1 (рис. 2) формирование структуры наблюдается только через трое суток после его приготовления, в то время как образец № 2 начинает интенсивно набирать прочность уже через сутки (рис. 3).

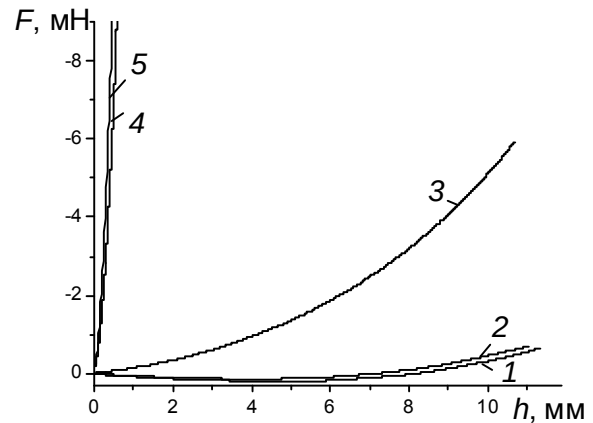


Рис. 3. Графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу, от глубины его погружения для образца № 2:
1 – после приготовления образца;
2 – после прогрева при 50°C в течение 30 мин;
3 – через сутки после приготовления;
4 – после прогрева при 130°C в течение 10 мин;
5 – через 3 сут после приготовления

В образце № 3 нарастание когезионной прочности происходит очень медленно, и значительных изменений прочностных характеристик с течением времени и после прогрева не наблюдается (рис. 4).

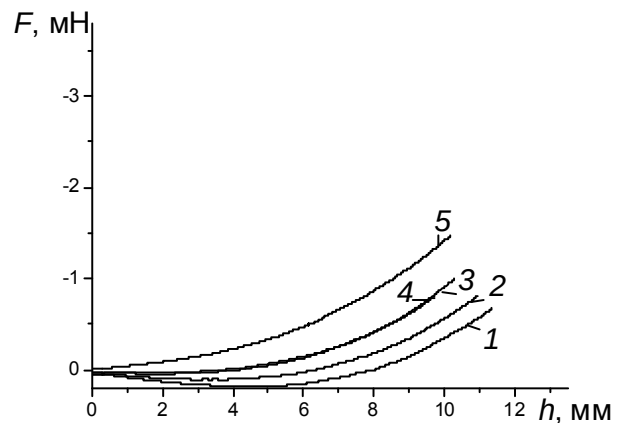


Рис. 4. Графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу, от глубины его погружения для образца № 3:
1 – после приготовления образца;
2 – после прогрева при 50°C в течение 30 мин;
3 – через сутки после приготовления;
4 – после прогрева при 130°C в течение 10 мин;
5 – через 3 сут после приготовления

Величина пластической прочности образцов рассчитана по формуле

$$P_m = K_\phi M / h^2,$$

где K_ϕ – коэффициент пропорциональности, учитывающий величину угла при вершине конуса ($K_\phi = 1,109 \cdot 10^4$ для конуса $\phi = 30^\circ$); M – нагрузка, г; h – глубина погружения конуса, мм.

Значения пластической прочности образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1
Значения пластической прочности образцов

Измерение	Пластическая прочность, Н/м ²		
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
После приготовления	5	6	6
После прогрева при 50°C	5	6	8
Через сутки после приготовления	6	59	10
После прогрева при 130°C	8	20 284	10
Через 3 суток после приготовления	15 839	31 277	16

Как видно из представленных данных, в образце № 3 значительных структурных изменений не наблюдается. Пластическая прочность образца № 2 через сутки увеличилась в 10 раз, а после прогрева при 130°C он приобрел характеристики твердого тела, в то время как в образце № 1 сформировалась прочная структура лишь через трое суток. Таким образом, образец № 2 характеризуется наиболее интенсивным набором когезионной прочности, причем формирование структуры можно регулировать температурным воздействием.

Основные технологические и эксплуатационные свойства битумных материалов определяются, прежде всего, совокупностью их структурно-механических свойств, прочностью структуры и условиями разрушения ее в потоке [4, 5]. Поэтому для получения БПК с оптимальными прочностными и вязкоупругими свойствами необходимо знать механизм образования и разрушения в них структур в зависимости от состава композиционной химической добавки и величины приложенных сил. В связи с этим представляется необходимым провести исследование БПК с использованием методов реологии.

В табл. 2 приведены значения структурно-реологических параметров БПК, определенные при $T = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 2
Структурно-реологические параметры БПК при 25°C

Образец	$P_{k1}, 10^{-1}$ Па	$P_{k2}, 10^{-1}$ Па	$P_m, 10^{-1}$ Па
БПК1	2080,52	3000	7201,8
БПК2	2080,52	3750	7201,8
БПК3	2240,56	3850	7201,8
БПК4	2240,56	4500	7201,8

На основании анализа данных показано, что использование в составе композиционной химической добавки отвердителя в количестве 3 и 5% способствует увеличению значения статического предела упругости (P_{k1}) в 1,1 раза по сравнению с этим значением для образца, не содержащего в своем составе отвердителя (БПК1). Этот факт свидетельствует о том, что трехмерная структура, образовавшаяся в композициях БПК3 и БПК4, характеризуется максимальной когезионной прочностью. Установлено, что с повышением содержания отвердителя в БПК наблюдается увеличение условного динамического предела текучести (P_{k2}). Наиболее оптимальными упругопластичными свойствами обладает образец БПК4. Все исследуемые образцы, независимо от соотношения компонентов, обладают одинаковым пределом прочности (P_m), при котором наступает разрушение системы.

Значения динамической вязкости при $T = 25^\circ\text{C}$ приведены в табл. 3.

Таблица 3
Значения динамической вязкости БПК при 25°C

Образец	$\eta^0, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta_{\min}, \text{мПа}\cdot\text{с}$
БПК1	1 248 062	720 180
БПК2	1 248 062	800 200
БПК3	1 344 067	800 200
БПК4	1 344 067	800 200

Показано, что максимальное увеличение значений вязкости практически неразрушенной структуры наблюдается для образцов БПК3 и БПК4, содержащих в своем составе 3 и 5% отвердителя соответственно.

Значения структурно-реологических параметров БПК, определенные при 50°C, приведены в табл. 4.

Анализ данных показал, что при указанной температуре для всех исследуемых образцов показатель P_{k1} одинаков, т. е. оценить влияние отвердителя на когезионную прочность битума не представляется возможным.

Таблица 4
Структурно-реологические параметры БПК при 50°C

Образец	$P_{k1}, 10^{-1}$ Па	$P_{k2}, 10^{-1}$ Па	$P_m, 10^{-1}$ Па
БПК1	64,32	—	5453,6
БПК2	64,32	1500	7218
БПК3	64,32	2700	7218
БПК4	64,32	2300	7218

Экспериментальное определение величин P_{k2} , характеризующих упругопластичные свойства БПК, выявило различие между

исследуемыми композициями. Установлено, что рост упругопластических свойств при увеличении напряжения сдвига наблюдается для образца, содержащего в своем составе 3% отвердителя (БПК3). Образцы, в составе которых присутствует отвердитель, обладают одинаковым пределом прочности (P_m) и разрушаются при меньших скоростях сдвига по сравнению с образцом БПК1.

В табл. 5 приведены значения динамической вязкости БПК при 50°C.

Таблица 5

Показатели вязкости БПК при 50°C

Образец	η_0 , мПа·с	η^* , мПа·с	η_{min} , мПа·с
БПК1	38 584,28	25 500	20 198,52
БПК2	38 584,28	20 000	9 901,23
БПК3	38 584,28	35 000	26 673,33
БПК4	38 584,28	23 500	29 703,70

Показано, что все исследуемые образцы, независимо от соотношения компонентов, обладают одинаковым значением наибольшей вязкости практически не разрушенной структуры (η_0). Значение наибольшей пластической вязкости (η^*) образцов увеличивается с повышением содержания отвердителя, достигая своего максимального значения для образца БПК4. Этот показатель в 1,4 раза выше значения η^* для БПК1.

В целом проведенные исследования показали, что оптимальными структурно-реологическими свойствами характеризуются БПК, в составе которых присутствует отвердитель. Повышение

прочностных и вязкоупругих свойств БПК объясняется протеканием химической реакции между композиционной добавкой и поверхностно-активным веществом с образованием трехмерной решетки. Наиболее оптимальными характеристиками обладает образец БПК3.

Закключение. Таким образом, в результате проведенных исследований изучено влияние различных концентраций отвердителя, в качестве которого использовали присадку адгезионную аминного типа Белэм Д, на процессы структурообразования в композиционной добавке на основе эпоксидной смолы и структурно-реологические характеристики полимербитумных композиций.

Литература

1. Бонченко, Г. А. Асфальтобетон. Сдвигоустойчивость и технология модифицирования полимером / Г. А. Бонченко. – М.: Машиностроение, 1994. – 242 с.
2. Бартенев, Г. М. Курс физики полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев. – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
3. Розенталь, Д. А. Модификация битума полимерными добавками / Д. А. Розенталь, В. И. Куценко, Е. П. Мирошников // Строительные материалы. – 1995. – № 9. – С. 23.
4. Вязкость полимербитумных вяжущих / А. Г. Филлипова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 6. – С. 832–836.
5. Руденская, И. М. Реологические свойства битумов / И. М. Руденская, А. В. Руденский. – М.: Высшая школа, 1967. – 118 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЭНАНТИОМЕРОВ КИСЛОТЫ МОШЕРА ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНОГО СОСТАВА 3,7-ДИМЕТИЛТРИДЕКАН-2-ОЛОВ И 3,7-ДИМЕТИЛПЕНТАДЕКАН-2-ОЛОВ

The article deals with determination of enantiomeric excess in some chiral primary and secondary alcohols by analyzing non-overlapping ^1H NMR signals of the respective diastereomers obtained by reaction of the compounds under study with the Mosher's acid. The method has proved to be suitable to determine enantiomeric purity of up to 99.5%. A critical review is given of the methods for determination of enantiomeric purity being in actually in use. Advantages and shortcomings of the method used are discussed. Relevant parts of ^1H NMR spectra of the diastereomers studied are shown.

Введение. В литературе последних десятилетий, посвященной направленному синтезу хиральных биологически активных соединений, большое внимание уделено способам установления энантиомерной чистоты (э. ч.) целевых продуктов. К настоящему времени для решения этой задачи применены:

1. ГЖХ и ВЭЖХ на хиральных носителях (один из самых распространенных методов установления соотношения энантиомеров) [1–3].

2. Хиральные сдвигающие реагенты (широко применялись в 1970–1980-е гг.) [4, 5].

3. Получение диастереомерных производных с хиральными соединениями с последующим анализом соотношения диастереомеров методами ЯМР-спектроскопии, ГЖХ или ВЭЖХ. Для этого были использованы:

– уретаны спиртов (как связующее звено с хиральным амином) [6];

– амиды кислот с хиральным амином [3, 7] (метод применим и для хиральных первичных спиртов, которые предварительно окисляют в кислоты [8, 9];

– эфиры первичных и вторичных спиртов с кислотой Мошера [1, 3, 4, 8–23].

Основная часть. Критический анализ приведенных методов позволяет заключить, что по совокупности достоинств и недостатков производные кислоты Мошера являются наиболее перспективными для установления энантиомерного избытка (э. и.) хиральных соединений. К настоящему времени наиболее употребительные способы анализа соотношения энантиомеров – ГЖХ или ВЭЖХ на хиральных носителях, а также получение производных с кислотой Мошера. Использование хиральных сдвигающих реагентов широко практиковалось 20–30 лет назад [4, 5], но к настоящему времени практически не упоминается в литературе. Применение же остальных производных хиральных соединений, перечисленных во введении, носит эпизодический характер и редко встречается в современных работах. Таким образом, наиболее интересным представляется сопоставление двух основных методов анализа энантиомерной чистоты – ГЖХ и ВЭЖХ на хиральных носителях, с одной стороны, и по-

лучение эфиров кислоты Мошера, с другой. Преимущества последнего метода заключаются в следующем:

1. Нет необходимости привлекать иные методы анализа, кроме ЯМР-спектроскопии.

2. Высокая вероятность получения перекрывающихся сигналов диастереомеров в ^1H , ^{19}F или ^{13}C ЯМР-спектре.

3. Широкая распространенность этого подхода к анализу э. ч. позволяет опираться на обширные литературные данные полученных производных с кислотой Мошера с необходимыми спектральными характеристиками.

4. Хлорангидрид кислоты Мошера относительно доступен, устойчив при хранении [10].

5. Производные получаются в мягких условиях [10].

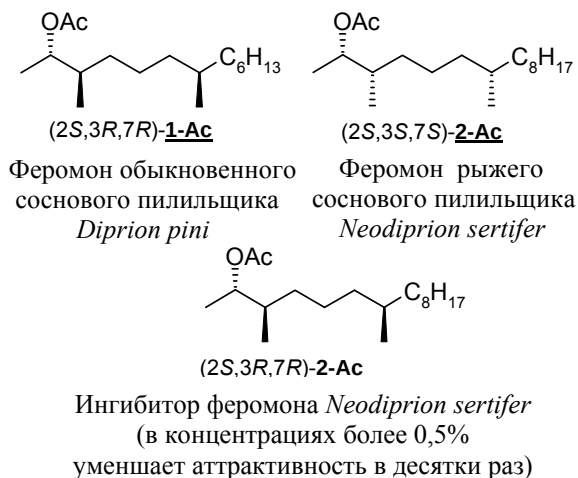
6. Для определения э. и. нет необходимости в получении рацемической смеси изучаемых спиртов или аминов, так как сигналы второго диастереомера устанавливаются после снятия спектра продукта реакции с рацемическим хлорангидридом кислоты Мошера.

7. Кетоны и карбоновые кислоты анализируются после восстановления до спиртов, амины – через амиды с кислотой Мошера [10].

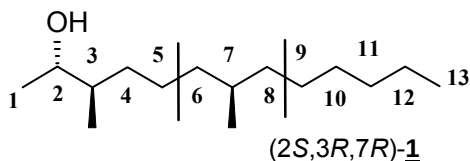
К недостаткам метода можно отнести необходимость получения 1–50 мг сложного эфира кислоты Мошера при соблюдении условий количественной этерификации хирального спирта избытком хлорангидрида кислоты [10], на что требуется некоторое время (одни сутки). Также следует отметить относительно невысокую точность интегрирования сигналов ^1H (до 0,2%) [11], ^{19}F (до 0,1%) [1, 24] и ^{13}C (до 0,5%) [25, 26] ЯМР-спектров диастереомеров.

Нами были синтезированы образцы ацетата (2*S*,3*R*,7*R*)-3,7-диметилтридекан-2-ола [(2*S*,3*R*,7*R*)-**1-Ac**], являющегося феромоном (аттрактантом) обыкновенного соснового пилильщика *Diprion pini*, а также ацетата (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-ола [(2*S*,3*S*,7*S*)-**2-Ac**], являющегося феромоном рыжего соснового пилильщика *Neodiprion sertifer* – опасных вредителей хвойных лесов Беларуси [27]. Следует отметить, что один из диастереомеров феромона пилильщика *Neodiprion sertifer* – ацетат (2*S*,3*R*,7*R*)-3,7-диметилпентаде-

кан-2-ола [(2*S*,3*R*,7*R*)-**2-Ac**] – является очень сильным ингибитором природного феромона – ацетата (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-ола [(2*S*,3*S*,7*S*)-**2-Ac**] – в количестве более 0,5% [28]:



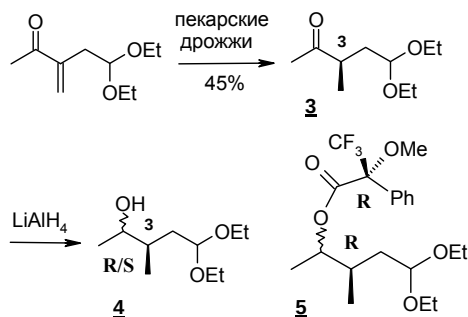
Это обстоятельство объясняет необходимость синтеза феромона рыжего соснового пилильщика в стереоизомерно чистом виде с минимальным количеством посторонних диастереомеров. Для эффективного контроля диастереомерной чистоты (д. ч.) целевых молекул была использована кислота Мошера:



Контроль энантиомерной чистоты можно проводить на стадиях синтеза фрагментов молекулы.

На стадиях синтеза C1–C5, C6–C13 и C6–C8 фрагментов **3**, **6** и **8** молекул феромонов их энантиомерный избыток определяли после получения производных **5**, **7** и **9** соответственно.

Энантиомерный избыток кетона **3** был определен после его превращения в смесь *син*- и *анти*-изомеров спирта **4** и последующей их этерификацией хлорангидридом кислоты Мошера в рацемической форме и в виде индивидуального (*S*)-(+)-энантиомера (эфир **5**) [15]:



Спектр ^1H ЯМР эфира кислоты Мошера, полученного из спирта **4** и хлорангидрида рацемической кислоты, показал наличие четырех дублетов всех возможных пар диастереомеров (сигналы α -Me группы при δ 0,96 м. д., 0,95 м. д., 0,905 м. д., 0,88 м. д.) (рис. 1, вверху).

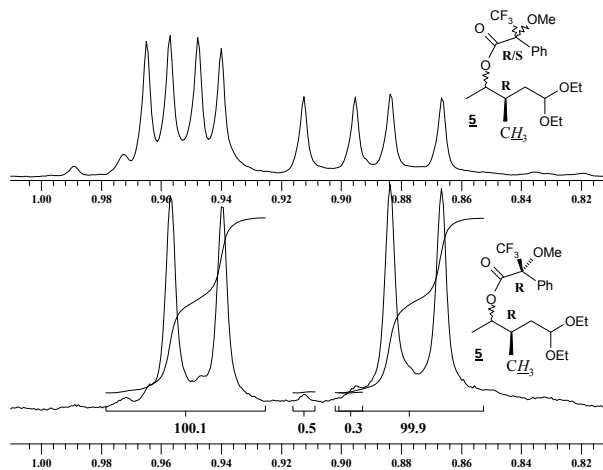
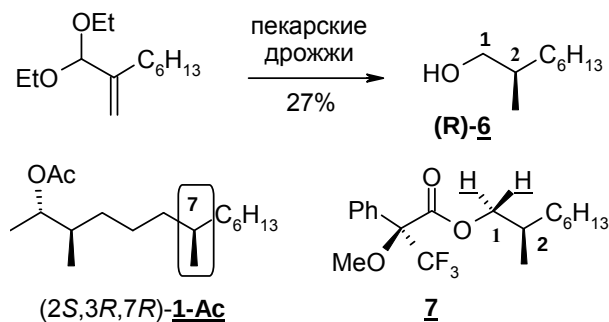


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР аналитической области эфира спирта **4** с ($\pm$)-кислотой Мошера (вверху) и эфира спирта **4** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера **5** (внизу)

В спектре эфира (*R*)-(+)-кислоты Мошера **5** два дублета метильных заместителей одной пары *син*- и *анти*-диастереомеров (δ 0,95 м. д., δ 0,88 м. д.) доминировали по интенсивности (рис. 1, внизу). Интегральная интенсивность сигналов метильных заместителей другой пары диастереомеров, проявляющихся при δ 0,96 м. д. и δ 0,905 м. д., не превышала 1%, что соответствует э. и. = 98%.

Энантиомерный избыток спирта **6** определили по данным спектра ^1H ЯМР его эфира с (*R*)-(+)-кислотой Мошера **7** стандартным способом (рис. 2) [11]:



Вид и взаимное расположение аналитических сигналов диастереотопных протонов при C-1 атоме (*R*)- и (*S*)-энантиомеров спирта **6** для его эфиров с (*R*)-(+)-кислотой Мошера показаны на рис. 2.

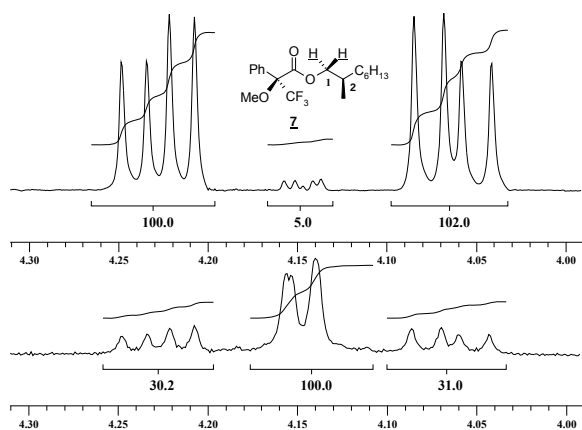


Рис. 2. Спектр ^1H ЯМР аналитической области эфира **7** спирта (*R*)-**6** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера (э. и. > 95%) (вверху) и эфира спирта (*S*)-**6** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера (э. и. = 24%) (внизу)

Сигналы диастереотопных протонов при C-1 в ^1H ЯМР-спектре эфира спирта **8** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера (эфир **9**) в аналитической области полностью соответствовали описанным в литературе (рис. 3) [18]:

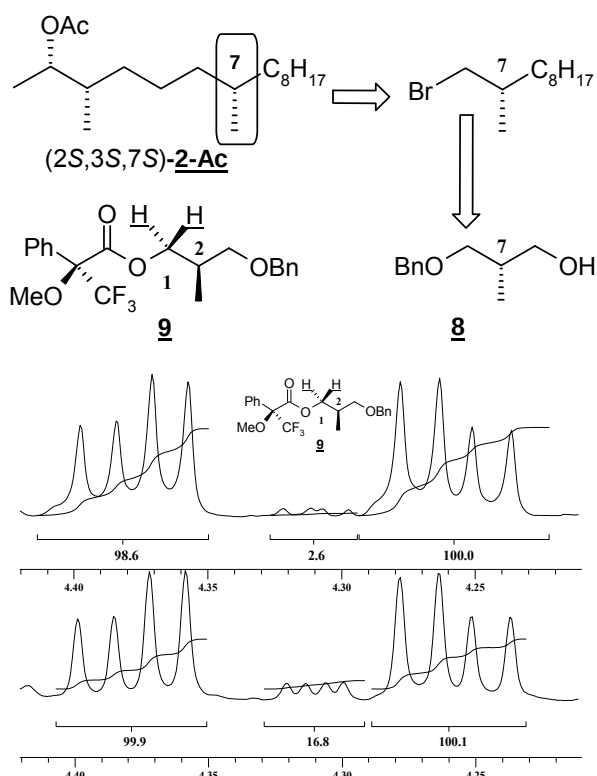
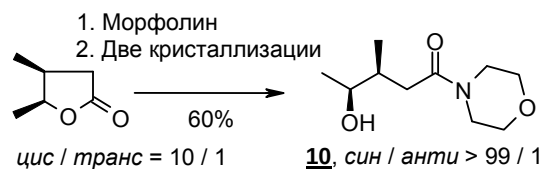


Рис. 3. Спектры ^1H ЯМР аналитической области эфиров спирта (*S*)-**8** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера **9** {э. и. = 97% (вверху) и 85% (внизу)}

Также весьма интересным представляется анализ энантиомерной чистоты спирта **10** – C1–C5 фрагмента феромона *Neodiprion sertifer* (*2S,3S,7S*)-**2-Ac** [13]:



В спектре эфира *син*-спирта **10** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера отсутствуют сигналы метильных групп другого диастереомера с *син*-конфигурацией заместителей, хорошо заметные на рис. 4 (внизу).

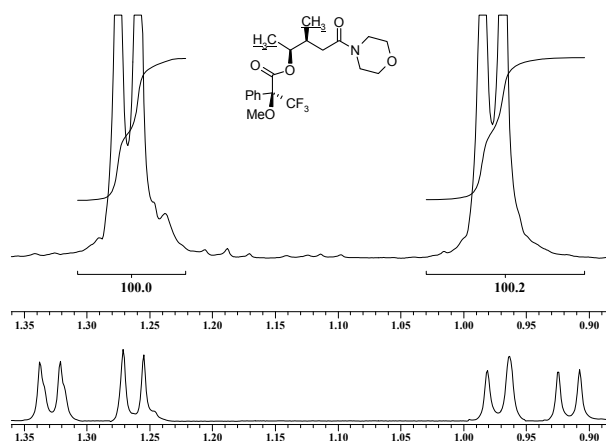


Рис. 4. Спектр ^1H ЯМР аналитической области эфира спирта **10** с ($\pm$)-кислотой Мошера (внизу) и эфира спирта **10** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера (вверху)

В свою очередь, оценку энантиомерной и диастереомерной чистоты целевых молекул спиртов (*2S,3R,7R*)-**1** и (*2S,3S,7S*)-**2** также можно уверенно проводить на основании ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров. Так, данные рабочего ^{13}C ЯМР-спектра позволяют оценить д. ч. с точностью $\pm 5\%$, а эфиры с индивидуальным энантиомером кислоты Мошера дают возможность установить э. и. *2S*-или *2R*-конфигурации с точностью более 0,5%.

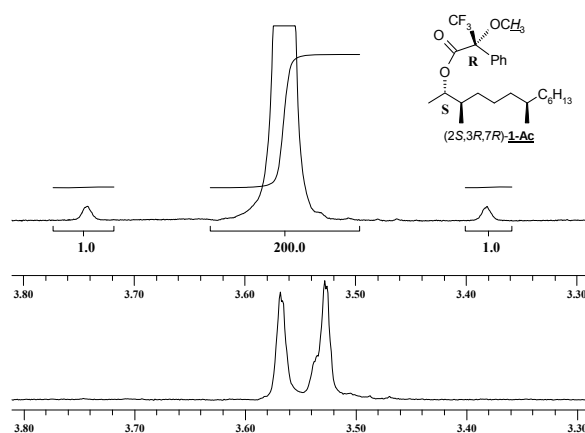


Рис. 5. Спектр ^1H ЯМР аналитической области эфира спирта (*2S,3R,7R*)-**1** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера (вверху) и эфира спирта (*2S**,*3R**,*7R*)-**1** с (*R*)-(+)-кислотой Мошера (внизу)

Энантиомерную чистоту $2S > 99,5\%$ в спирте (2S,3R,7R)-**1** установили после получения его эфира с (R)-(+)-кислотой Мошера по относительной интегральной интенсивности сигналов протонов метоксигрупп диастереомеров (рис. 5).

Заключение. Таким образом, в настоящей работе показаны как высокая точность, так и универсальность метода определения с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии энантиомерного избытка первичных и вторичных спиртов после получения их производных с рацемической кислотой Мошера и ее индивидуальными энантиомерами.

Исходные хиральные спирты и кетоны синтезированы по методикам [11–14]. Производные с R-(+)- и S-(-)-кислотой Мошера получены по методике [10]. Спектры ^1H ЯМР записаны на приборе Bruker AC 400 с рабочей частотой 400 МГц в CDCl_3 (ТМС с $\delta = 0,00$ м. д. или CHCl_3 с $\delta = 7,26$ м. д. для ^1H в качестве внутреннего стандарта).

Литература

1. Synthesis and lipase catalysed stereoselective acylation of some 3-methyl-alkan-2-ols, identified as sex pheromone precursors in females of pine sawfly species / E. Hedenstrom [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 2002. – № 11. – P. 1810–1817.
2. Moreira, J. A. Enantioselective synthesis of (2R,3R,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-ol, sex pheromone component of pine sawflies / J. A. Moreira, A. G. Correa // J. Braz. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 11, № 6. – P. 614–620.
3. Synthesis and gas chromatographic separation of the eight stereoisomers of diprionol and their acetates, components of the sex pheromone of pine sawflies / H.-E. Hogberg [et al.] // Tetrahedron. – 1990. – Vol. 46, № 8. – P. 3007–3018.
4. Mory, K. Stereocontrolled synthesis of all of the four possible stereoisomers of erythro-3,7-dimethylpentadec-2-yl acetate and propionate, the sex pheromone of the pine sawflies / K. Mory, S. Tamada // Tetrahedron. – 1979. – Vol. 35. – P. 1279–1284.
5. Preparation of stereochemically pure sex pheromone components of the pine sawfly (*Neodiprion sertifer*) and field tests of the synthetic compounds / A. Tai [et al.] // Agric. Biol. Chem. – 1990. – Vol. 54, № 7. – P. 1753–1762.
6. A new protocol for the enantioselective synthesis of methylsubstituted alkanols and their derivatives via hydroalumination-zirconium-catalyzed alkylalumination tandem process / S. Huo [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2002. – Vol. 41, № 12. – P. 2141–2143.
7. Sex pheromone of pine sawflies. Chiral syntheses of some active minor components isolated from *Neodiprion sertifer* and of some chiral analogues of diprionyl acetate / E. Hedenstrom [et al.] // Tetrahedron. – 1992. – Vol. 48, № 15. – P. 3139–3146.
8. Enantioselective synthesis of (S)-2-methyl-1-alkanols via bakers' yeast mediated reduction of α -methyl-2-thiophenepropenals / H.-E. Hogberg [et al.] // J. Org. Chem. – 1992. – Vol. 57, № 7. – P. 2052–2059.
9. Synthesis and biological activity of four stereoisomers of 6,10,14-trimethyl-2-penta-decanol, the female-produced sex pheromone of rice moth (*Corcyra cephalonica*) / K. Mori [et al.] // Liebigs Ann. Chem. – 1991. – № 3. – P. 259–267.
10. α -Methoxy- α -trifluoromethylphenylacetic acid, a versatile reagent for the determination of enantiomeric composition of alcohols and amines / J. A. Dale [et al.] // J. Org. Chem. – 1969. – Vol. 34, № 9. – P. 2543–2549.
11. Prokhorevich, K. N. The synthesis of the insect pheromone (2S,3R,7R)-3,7-dimethyltridec-2-yl acetate from racemic 3,4-dimethyl- γ -butyrolactone by diastereoselective chiral resolution / K. N. Prokhorevich, O. G. Kulinkovich // Tetrahedron: Asymmetry. – 2006. – Vol. 17, № 21. – P. 2976–2980.
12. Transformation of esters into allyl halides via substituted cyclopropanols. Application in the synthesis of (2S,3R,7R/S)-3,7-dimethyltridec-2-yl acetate and propionate, sex attractants of pine sawfly *Diprion pini* / A. V. Bekish [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2004. – Vol. 45, № 27. – P. 5253–5255.
13. Transformation of esters into 2-substituted allyl halides via tertiary cyclopropanols: application in the stereoselective synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethyl-2-pentadecyl acetate, the sex pheromone of the pine sawfly *Neodiprion sertifer* / A. V. Bekish [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – № 22. – P. 5069–5075.
14. Прохоревич, К. Н. Синтез, установление конфигурации и применение нового хирального синтетического строительного блока / К. Н. Прохоревич // Сб. работ 61-й науч. конф. студ. и аспирантов БГУ, Минск, 17–20 мая 2004 г. / Белорус. гос. ун-т; в авторском издании. – Минск, 2004. – Ч. 2. – С. 20–23.
15. Бекиш, А. В. Удобный метод синтеза ацетата и пропионата (2S,3R,7R/S)-3,7-диметилтридекан-2-ола – половых аттрактантов обыкновенного соснового пилильщика *Diprion pini* L. / А. В. Бекиш, К. Н. Прохоревич // Сб. работ 61-й науч. конф. студ. и аспирантов БГУ, Минск, 17–20 мая 2004 г. / Белорус. гос. ун-т; в авторском издании. – Минск, 2004. – Ч. 2. – С. 3–5.
16. Синтез и биотестирование пропионатов стереоизомерных 3,7-диметилпентадекан-2-олов – половых аттрактантов рыжего соснового пилильщика (*Neodiprion sertifer Geoffr.*) / А. В. Бекиш [и др.] // Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов: материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 6–7 дек. 2005 г. / Белорус. гос.

технол. ун-т; редкол.: О. А. Атрощенко [и др.]. – Минск, 2005. – С. 236–238.

17. Chiral synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, potential sex pheromone components of the pine saw-fly *Neodiprion sertifer* (Geoff.) / S. Bystrom [et al.] // *Tetrahedron*. – 1981. – Vol. 37, № 12. – P. 2249–2254.

18. Baker's yeast mediated biohydrogenation of 2-substituted allyl alcohols: synthesis of enantiomerically pure (2S)-3-benzyloxy-2-methyl-1-propanol / P. Ferraboschi [et al.] // *Synlett*. – 1996. – № 12. – P. 1176–1178.

19. Baker's yeast-mediated hydrogenation of 2-substituted allyl alcohols: a biocatalytic route to a new highly enantioselective synthesis of (R)-2-methyl alkanols / P. Ferraboschi [et al.] // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1994. – Vol. 5, № 1. – P. 19–20.

20. Baker's yeast mediated biohydrogenation of unsaturated compounds containing a methylene group: enantioselective preparation of 2-methyl alkanols from 2-substituted acrolein acetals / P. Ferraboschi [et al.] // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1999. – Vol. 10, № 14. – P. 2639–2642.

21. Huo, S. A convenient and asymmetric protocol for the synthesis of natural products containing chiral alkyl chains via Zr-catalyzed asymmetric carboalumination of alkenes. Synthesis of phytol and vitamins E and K / S. Huo, E. Negishi // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. 3, № 21. – P. 3253–3256.

22. Baker's yeast mediated enantioselective synthesis of the bisabolane sesquiterpenes curcumen, turmerone, dehydrocurcumen and nuciferal / C. Fuganti [et al.] // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. – 1999. – № 3. – P. 279–282.

23. Fuganti, C. Baker's yeast-mediated enantioselective synthesis of the bisabolane sesquiterpenes (+)-curcuphenol, (+)-xanthorrhizol, (-)-curcuquinone and (+)-curcuhydroquinone / C. Fuganti, S. Serra // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. – 2000. – № 22. – P. 3758–3764.

24. Sex pheromone of pine sawflies: enantioselective lipase catalysed transesterification of *erythro*-3,7-dimethylpentadecan-2-ol, diprionol / M. Lundh [et al.] // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1996. – Vol. 7, № 11. – P. 3277–3284.

25. New synthesis of optically active vitamin E side chain by chemicoenzymatic approach / P. Gramatica [et al.] // *Tetrahedron*. – 1986. – Vol. 42, № 24. – P. 6687–6692.

26. Chiral synthetic intermediates via asymmetric hydrogenation of α -methyl- α,β -unsaturated aldehydes by bakers' yeast / P. Gramatica [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1985. – Vol. 50, № 23. – P. 4625–4628.

27. Синтез стереоизомерных эфиров 3,7-диметилтридекан-2-ола и 3,7-диметилпентадекан-2-ола – феромонов обыкновенного и рыжего сосновых пилильщиков / А. В. Бекиш [и др.] // Сб. науч. тр. / Ин-т леса НАН Беларуси. – Гомель, 2005. – Вып. 63: Проблемы лесоведения и лесоводства (Институту леса НАН Беларуси – 75 лет). – С. 323–325.

28. Hedenstrom, E. Efficient opening of *trans*-2,3-epoxybutane by a higher order cuprate: synthesis of *erythro*-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate, pheromone of pine sawflies / E. Hedenstrom, H.-E. Hogberg // *Tetrahedron*. – 1994. – Vol. 50, № 17. – P. 5225–5232.

М. О. Шевчук, мл. науч. сотрудник; Е. П. Шишаков, зав. лабораторией;
М. А. Зильбергейт, профессор

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРОЛА ИЗ КСИЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Dynamics of formation furfural from the concentrated solutions xylose under action of solutions of an acetic acid at temperature 190°C in stationary conditions is resulted. It is established that the output furfural decreases at increase in concentration xylose in initial dehydrated solution; the output furfural depends on concentration of the glucose containing in dehydrated solution. Reduction of an output furfural at the increased temperature is connected with his interaction with xylose, glucose or products of their disintegration. As confirmation to this is served with experiment with heating solutions furfural in presence of an acetic acid.

Введение. В настоящее время большая часть промышленных процессов получения фурфурола основана на применении в качестве катализатора растворов серной кислоты различных концентраций. Использование этой кислоты в рассматриваемых процессах имеет ряд недостатков:

1) низкая селективность процесса образования фурфурола;

2) чрезмерно высокая скорость образования фурфурола, что в условиях ограниченной скорости отбора фурфуролсодержащего пара из реактора приводит к большим потерям фурфурола в результате его вторичных превращений.

Большинство исследователей, изучая кинетику распада ксилозы в кислой среде, применяли растворы ксилозы концентрацией 0,3–4% [1–3]. В свободной жидкости, содержащейся в порах растительного сырья после парофазной обработки, содержится гораздо более концентрированный раствор сахаров: в древесном сырье – 10–15%-ный, в сельхоз отходах (СКП) – 15–21%-ный [4]. Поэтому проведение исследований с растворами ксилозы низких концентраций не является моделью, наиболее приближенной к условиям промышленных процессов, проходящих в растительном сырье при парофазной обработке.

Результаты выполненных исследований противоречивы: при получении фурфурола дегидратацией пентоз гидролизатов скорость распада пентоз и образовавшегося фурфурола меньше в 5–10 раз по сравнению с химически чистыми ксилозными растворами, на процесс распада пентоз другие моносахариды (глюкоза) не оказывают влияния [5].

В литературе мало данных по исследованию образования фурфурола из концентрированных растворов ксилозы. По данным F. Carasco выход фурфурола из растворов ксилозы с концентрациями 20, 10, 5 и 0,3% составляет при 170°C 32, 35, 42 и 58% от теоретического [6]. Из этих данных видно, что при увеличении концентрации ксилозы в дегидратируемом растворе с 5 до 20% выход фурфурола из ксилозы уменьшается в 1,31 раза, а при увеличении концентрации с 0,3 до 20% – в 1,81 раза. Следовательно, для получения достоверных данных, моделирующих

промышленные процессы, необходимо произвести исследования с растворами ксилозы, имеющими концентрации 5–20%.

Скорость образования фурфурола при использовании слабых органических кислот меньше, чем при использовании минеральных кислот [7, с. 64], и она соизмерима со скоростью удаления его из гидролизаппарата. Положительным свойством слабых органических кислот является то, что они практически не затрагивают целлюлозную часть растительного сырья [8].

В качестве катализатора для проведения исследования была выбрана уксусная кислота, которая является одним из наиболее селективных катализаторов конверсии ксилозы в фурфурол [9], а ее источником в промышленности может являться кубовый остаток основной ректификационной колонны производства фурфурола, содержащий 0,65–1,65% уксусной кислоты.

Целью работы являлось установление закономерностей образования фурфурола из концентрированных растворов ксилозы в присутствии разбавленных растворов уксусной кислоты.

Методическая часть. Растворы ксилозы или фурфурола заливались в стеклянные пробирки, которые после запаивания помещались в стальные автоклавы емкостью 150 мл. Предварительно автоклавы наполовину заполнялись водой и прогревались до температуры 100°C. Нагрев автоклавов производился в воздушном термостате, заданная температура внутри автоклава достигалась за 20–25 мин. Точность регулировки термостата поддерживалась в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$. После проведения эксперимента автоклавы быстро охлаждались в холодной воде. Содержание фурфурола определялось хроматографическим методом с внутренним стандартом изоамиловым спиртом, содержание сахаров в растворах – по методике [10].

Основная часть. Нами был произведен ряд экспериментов по разложению 5–20%-ных растворов ксилозы с применением 1–5%-ных растворов уксусной кислоты при температуре 190°C. Это объясняется тем, что pH растворов уксусной кислоты данных концентраций находится в пределах 2,5–3,0. На рис. 1 показана динамика образования фурфурола и изменение концентрации ксилозы при ее исходном содержании

в растворе 5%. Как видно из рис. 1, увеличение концентрации уксусной кислоты в растворе с 1 до 5% приводит к увеличению скорости распада ксилозы и образования фурфурола на 10–15%. В работе Коновалова [9] установлено, что константа скорости распада ксилозы при величине рН в растворе от 2,5 до 3,0 изменяется незначительно. При распаде 5%-ного раствора ксилозы при использовании 1,0; 2,0; 5,0%-ных растворов уксусной кислоты концентрация фурфурола в растворе во всех трех случаях достигала 1,95–

2,05%. Таким образом, применение растворов уксусной кислоты концентрацией более 2% для проведения промышленного процесса экономически нецелесообразно.

В реальных условиях при применении растительного сырья в реакционной среде неизбежно присутствуют гексозные сахара, главным образом глюкоза. Для установления влияния глюкозы на выход фурфурола была изучена динамика образования фурфурола из 5%-ного раствора ксилозы в присутствии различных количеств глюкозы (рис. 2).

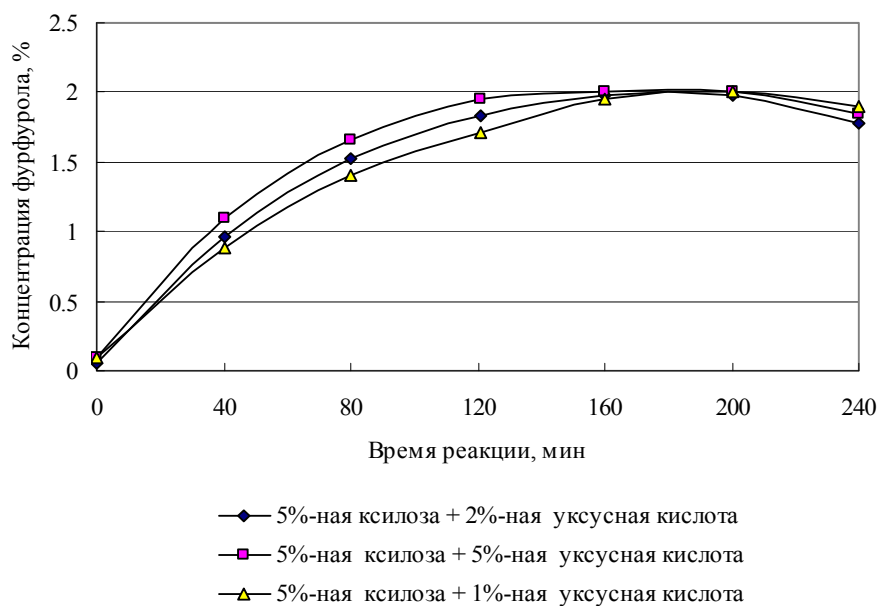


Рис. 1. Динамика образования фурфурола из 5%-ного раствора ксилозы

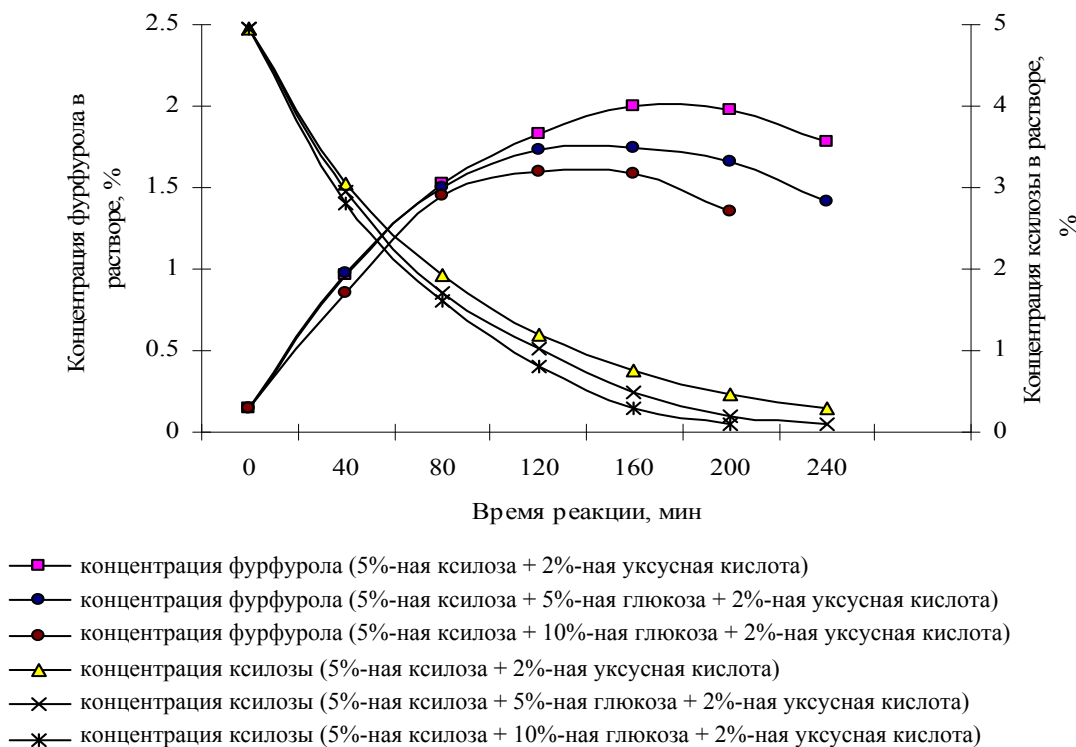


Рис. 2. Динамика образования фурфурола и распада 5%-ного раствора ксилозы в присутствии глюкозы

Из рис. 2 видно, что при использовании 5%-ного раствора ксилозы и 2%-ного раствора уксусной кислоты максимальная концентрация фурфурола в растворе составила 2,0%. Введение в реакционную среду 5 и 10% глюкозы привело к снижению максимальной концентрации фурфурола до 1,75 и 1,60% соответственно. Расчет показал, что при степени разложения ксилозы 50% выход фурфурола составил 76, 72, 69% от теоретического при использовании 5%-ного раствора ксилозы, 5%-ного раствора ксилозы совместно с 5%-ным раствором глюкозы, 5%-ного раствора ксилозы совместно с 10%-ным раствором глюкозы соответственно.

Из рис. 2, 3 видно, что при использовании растворов ксилозы концентрацией 5 и 20% характер полученных зависимостей сохраняется, но выход фурфурола при использовании 20%-ного раствора значительно уменьшается по сравнению с 5%-ным раствором.

Для 20%-ного раствора ксилозы выход фурфурола составил 55% от теоретического при степени разложения ксилозы 50% и в присутствии 5 и 10%-ных растворов глюкозы не превышал для этой концентрации 37 и 33% соответственно.

Из рис. 4 заметно, что во всем изученном диапазоне концентраций глюкоза отрицательно

влияет на выход фурфурола, особенно ярко этот эффект выражен при концентрациях глюкозы выше 5%.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что присутствие глюкозы отрицательно влияет на селективность процесса и приводит к уменьшению выхода фурфурола.

Из рис. 2, 3 заметно, что при увеличении глубины разложения ксилозы выше 45–55% выход фурфурола значительно уменьшается. Для установления этого явления были произведены опыты по разложению растворов фурфурола в условиях, подобных разложению ксилозы. Полученные закономерности представлены на рис. 5. Из рис. 5 видно, что раствор уксусной кислоты оказывает незначительное влияние на распад фурфурола: за время реакции разлагается не более 3,5% относительных фурфурола от исходного.

На основании полученных закономерностей можно утверждать, что в условиях распада ксилозы и образования фурфурола в кислой среде происходит взаимодействие фурфурола с сахарами или продуктами их распада, что приводит к значительному снижению выхода фурфурола. Косвенным подтверждением этого является образование смолообразного хлопьевидного осадка темно-коричневого цвета.

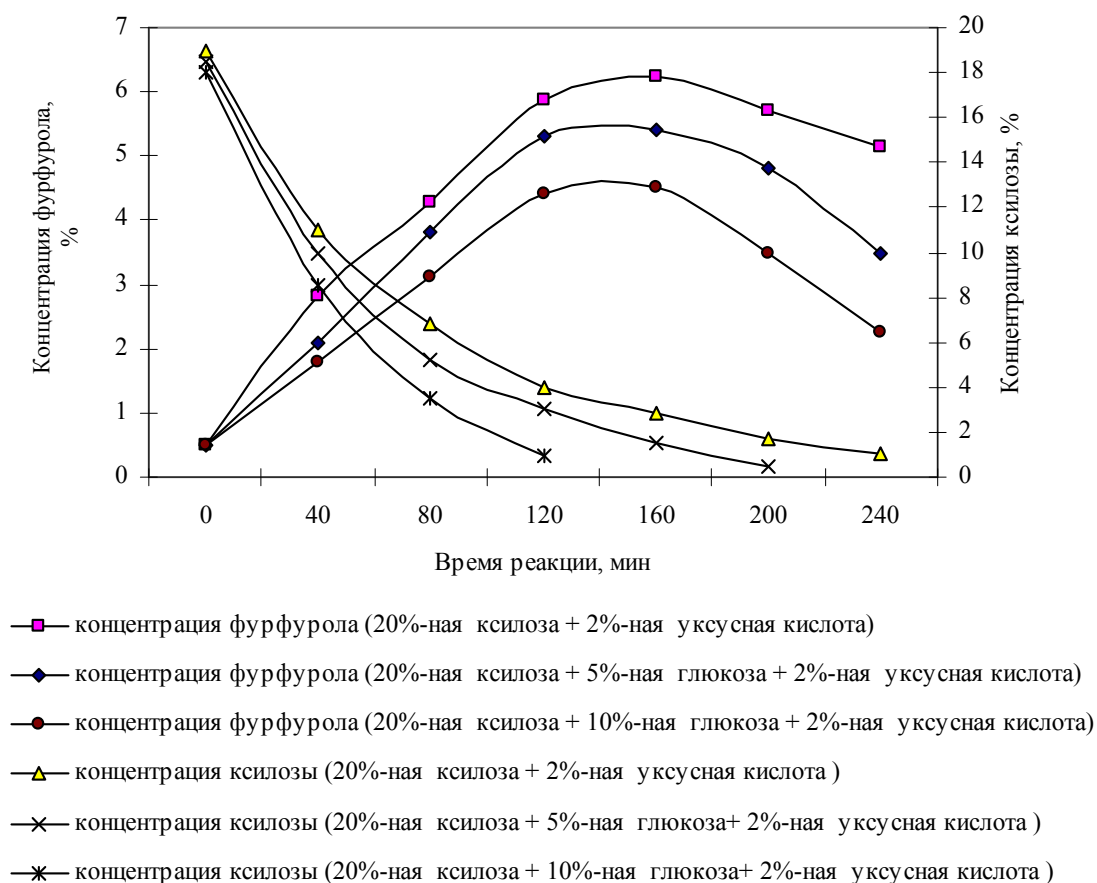


Рис. 3. Динамика образования фурфурола и распада 20%-ного раствора ксилозы в присутствии глюкозы

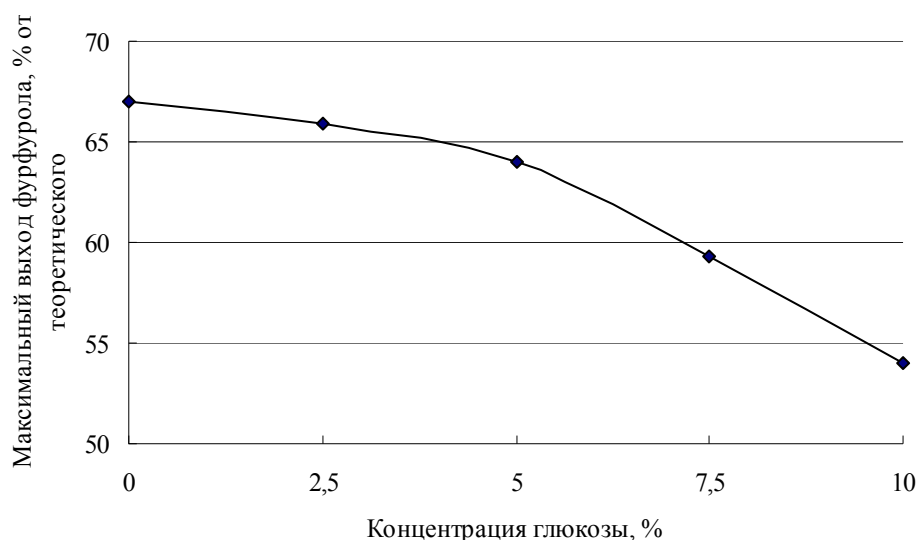


Рис. 4. Зависимость максимального выхода фурфурола из 10%-ного раствора ксилозы от концентрации глюкозы в растворе

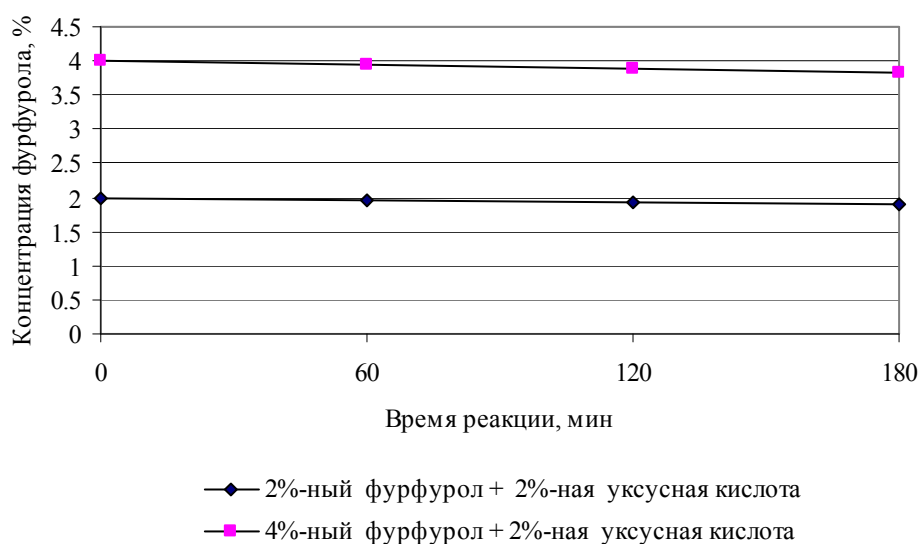


Рис. 5. Динамика разложения фурфурола в присутствии уксусной кислоты

Заключение. Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1) в реакции распада 5–20%-ных растворов ксилозы увеличение концентрации уксусной кислоты в растворе от 1 до 5% приводит к незначительному (10–15%-ному) росту скорости распада ксилозы и незначительному изменению выхода фурфурола;

2) при увеличении исходной концентрации ксилозы в дегидратируемом растворе от 5 до 20% выход фурфурола уменьшается в 1,4 раза;

3) введение в 20%-ный раствор ксилозы 5 и 10% глюкозы вызывает уменьшение выхода фурфурола в 1,39 и 1,67 раза соответственно;

4) 2%-ный раствор уксусной кислоты оказывает незначительное влияние на распад фурфурола: за 180 мин нагрева разлагается не более 3,5% относительных фурфурола от исходного;

5) использование растворов уксусной кислоты в реакциях образования фурфурола имеет преимущества, связанные как с высокой селективностью образования фурфурола, так и с незначительной деструкцией целлюлозных компонентов растительного сырья.

Литература

1. Кинетика образования фурфурола при высоких температурах / В. И. Шарков [и др.] // Сб. тр. ВНИИГС. – М. – Л., 1958. – Т. 6. – С. 89–91.
2. Корольков, И. И. Скорость дегидратации пентоз гидролизатов хлопковой шелухи / И. И. Корольков, Е. Н. Гарманова // Гидролизная пром-сть. – 1952. – № 4. – С. 15–16.
3. Кинетика распада ксилозы и фурфурола в чистых водных растворах при повышенной температуре / Н. П. Мельников [и др.] // Сб. тр. ВНИИГС. – М. – Л., 1982. – Т. 15. – С. 102–107.

4. Парофазный гидролиз гемицеллюлоз стержней початков кукурузы в производстве ксилита / Н. С. Николаева [и др.] // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. – 1983. – № 1. – С. 25.

5. Мельников, Н. П. Получение фурфурола из пентозных растворов / Н. П. Мельников, Ю. А. Цирлин // Сб. тр. ВНИИГС. – М. – Л., 1959. – Т. 7. – С. 84–96.

6. Carrasco, F. Fundamentos de la produccion de furfural / F. Carrasco // AFINIDAD. – 1991. – № 433. – P. 184–188.

7. Морозов, Е. Ф. Производство фурфурола / Е. Ф. Морозов. – М.: Лесная пром-сть. – 1979. – 200 с.

8. Шкут, В. М. Получение фурфурола из древесины лиственных пород с применением солевых катализаторов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 08.00.10; 08.00.67 / В. М. Шкут; Ленинград. лесотехн. акад. – Л., 1984. – 22 с.

9. Коновалов, В. К. Исследование сравнительной активности катализаторов реакции превращения ксилозы в фурфурол: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 08.00.10; 08.00.67 / В. К. Коновалов; Ленинград. лесотехн. акад. – Л., 1967. – 20 с.

10. Микельсон, Э. А. Газохроматографическое определение углеводов древесины в виде ацетоальдонитрилов / Э. А. Микельсон, Т. Е. Шарапова, Г. Э. Домбург // Химия древесины. – 1980. – № 2. – С. 94–99.

Н. М. Голуб, канд. хим. наук;
А. И. Боричевский, соискатель (БГУ им. А. С. Пушкина, г. Брест)

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В КАРБЕНИЕВЫХ КАТИОНАХ СИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ДИОКСОЛАНОВ

In job intramolecular migrations in ions formed were investigated at nucleatic hydrolysis 2-replaced dioxolans. Possibility of course of reactions of alkaline hydrolysis by realisation of migration of hydrogen in considered ions is shown. Correct reproduction of geometrical and power characteristics is carried out in standard parametrization of approach МПДП (NDDO) and calculations in the valentno-split bases.

Введение. Наличие или отсутствие внутримолекулярных перегруппировок является иногда единственным доказательством в пользу или против механизма протекания реакции. Это определяет актуальность исследования перегруппировок при изучении механизма реакции [1, 2]. В органической химии известно четыре типа частиц, в которых валентность атома углерода равна двум или трем. Обычно это короткоживущие частицы, существующие только в виде интермедиатов, претерпевающих быстрое превращение в более устойчивые молекулы. Однако некоторые частицы отличаются большей устойчивостью – карбокатионы, свободные радикалы, карбанионы и карбены [3]. В растворе карбокатион может или быть свободным, особенно в полярных растворителях, где он сольватирован, или существовать в виде ионной пары [4], т. е. быть тесно связанным с противоионом, что может обуславливать гидридные сдвиги, при которых первичные или вторичные карбокатионы превращаются в третичные катионы.

Известно много реакций и перегруппировок органических и металлоорганических соединений, включающих образование короткоживущих интермедиатов или переходных состояний с гиперкоординированными атомами углерода, несмотря на то что в реагентах и продуктах реакции атомы углерода находятся в обычных координационных состояниях. Для многих перегруппировок интермедиаты, содержащие гиперкоординированные атомы углерода, легко доступны для наблюдения, что существенно облегчает правильный выбор пути реакции, по которому с наибольшей вероятностью протекает данная перегруппировка. Под понятиями «интермедиат» и «переходное состояние» подразумевают как короткоживущие интермедиаты с высокой энергией, так и относящиеся к ним переходные состояния на энергетическом профиле реакции. Участие интермедиатов и переходных состояний, содержащих атомы углерода с необычно высокими координационными числами, предполагается как в электрофильных реакциях электронодефицитных систем, таких как карбокатионы, гетерокатионы, карбены, нитрены, силилены, координационно-ненасыщенные соединения металлов и т. д., так и в

нуклеофильных $S_{Nu}2$ -реакциях. В электрофильных реакциях пентакоординированные карбокатионные центры имеют восьмизлектронное окружение и, следовательно, могут входить в состав интермедиатов. Реакции $S_{Nu}2$ связаны с десятиэлектронными образованиями, которые представляют собой переходные состояния [2].

Основная часть. В данной работе обсуждаются квантово-химические расчеты производных 1,3-диоксолана. Интерес к изучению строения и реакционной способности этих соединений вызван тем, что они являются одной из простейших моделей, содержащих ацетальную связь. Реакции 1,3-диоксациклов с веществами нуклеофильной природы практически не происходят, однако в литературе имеются ссылки, указывающие на возможность осуществления расщепления цикла горячей щелочью [5].

При сближении нуклеофила с молекулой субстрата направление подхода определяется предпочтительностью его взаимодействия с участками молекулы, обедненными электронной плотностью. В начальной стадии взаимодействия между нуклеофилом рассматривается как образование гиперкоординированных структур, которые затем перегруппировываются или распадаются, образуя продукты реакции. При межмолекулярном взаимодействии возникают продукты конденсации (димеризации, полимеризации) или перераспределения. Внутримолекулярная реакция приводит к перегруппировке углеводородного скелета миграцией групп.

σ -Связи менее реакционноспособны, что связано главным образом с отсутствием у них неподеленных пар электронов и доступных свободных орбиталей. Прочные связи углерод – водород и углерод – углерод характеризуются низколежащими σ -связывающими орбиталями (ВЗМО) и высоколежащими незаполненными антисвязывающими σ^* -орбиталями (НСМО), каждая из которых труднодоступна для атакующих нуклеофилов. Другим фактором, определяющим сравнительно низкую реакционную способность σ -связей, служит низкая полярность и поляризуемость связей C–H и C–C. Кроме того, тетраэдрическая конфигурация связей насыщенного атома углерода создает

для атакующих реагентов определенные стерические затруднения. Исходя из вышесказанного, вопрос о взаимодействии 1,3-диоксациклоалканов с нуклеофильными частицами является открытым. Геометрия молекул и ионов задавалась с помощью естественных координат и с использованием стандартного валентно-расщепленного базисного набора NDDO (ПДДП) с полной оптимизацией геометрии до минимума полной энергии, для нахождения которого использовался алгоритм Полака – Рибера. Состоятельность выбранного уровня теории для исследований различных свойств молекулярных систем доказана в работах. Во всех расчетах геометрические и энергетические параметры оптимизировались с нормой градиента 0,0001 а. е. Схема реакции гидролиза составлена на основании правила Хэмонда [6]. Оптимизация геометрии переходного состояния осуществлялась в два этапа: расчет в режиме «координаты реакции», а затем – уточнение в режиме «переходного состояния». Полученные состояния принимались переходными, если матрица силовых постоян-

ных в найденной точке поверхности потенциальной энергии имела более одного отрицательного значения [7].

В работе исследовались внутримолекулярные миграции в интермедиатах, образующихся при нуклеофильном гидролизе незамещенного и 2-замещенных 1,3-диоксоланов. Циклические ацетали, в частности 1,3-диоксолан, содержат в молекуле положительно заряженные атомы цикла, которые способны взаимодействовать с нуклеофильными частицами.

Заряды атомов углерода позволяют определить наиболее вероятный центр атаки нуклеофильной частицы (табл. 1).

Наиболее положительным зарядом, и, следовательно, наименьшей электронной плотностью, а также значительной способностью притягивать нуклеофильные частицы обладает второй углеродный атом цикла. Наличие метильных групп способствует увеличению положительного заряда второго атома углерода диоксоланового кольца. Поэтому нами были предложены модели различных переходных состояний диоксоланов с OH-группой у второго углеродного атома (рис. 1).

Таблица 1

Заряды на атомах в молекулах симметрично замещенных 1,3-диоксоланов

Атомы	1,3-Диоксолан		2-Метил-1,3-диоксолан		2,2-Диметил-1,3-диоксолан	
	AM1	ab initio	AM1	ab initio	AM1	ab initio
O ₁	-0,300	-0,318	-0,297	-0,644	-0,296	-0,669
C ₂	0,106	0,312	0,152	0,542	0,202	0,601
O ₃	-0,300	-0,318	-0,297	-0,669	-0,296	-0,669
C ₄	-0,045	0,161	-0,045	0,108	-0,044	0,046

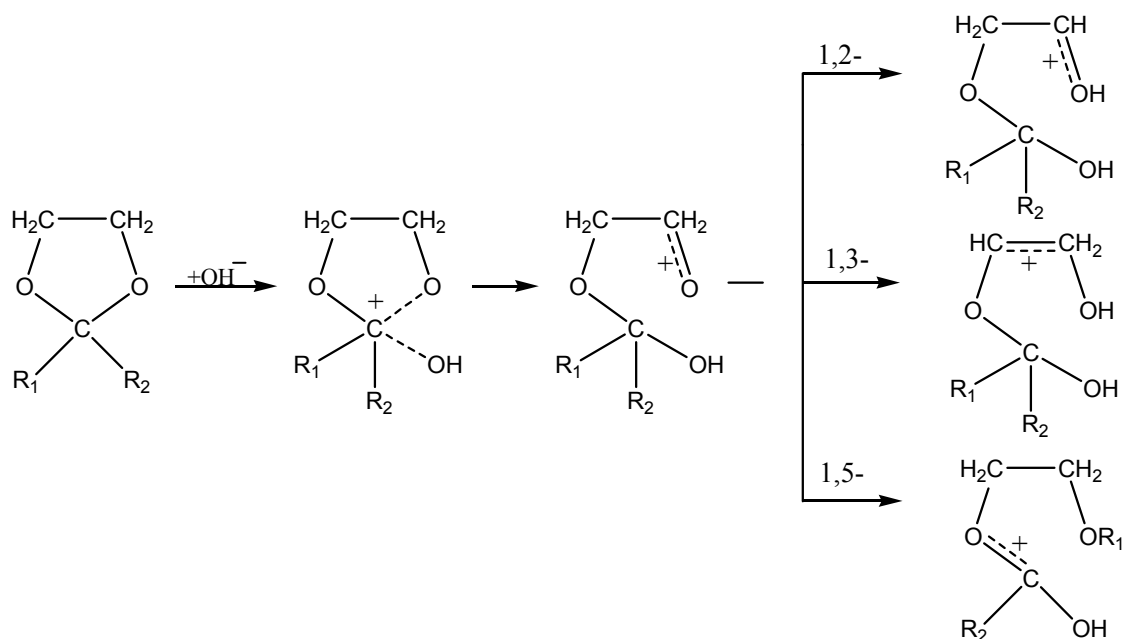


Рис. 1. Схема миграции ионов водорода в интермедиатах 2-замещенных 1,3-диоксоланов (R₁, R₂ = H, CH₃)

Расчеты проводились методами квантовой термодинамики.

В рассмотренных интермедиатах существует свободное вращение вокруг всех углерод-углеродных связей. Одна из конформаций интермедиата имеет свободную *p*-орбиталь атома кислорода диоксанового кольца, направленную параллельно соседней связи С–Н. Такое расположение обеспечивает максимальное взаимодействие между ними.

Возможно, в этой конформации вакантная *p*-орбиталь взаимодействует с атомами водорода С–Н-связей. При атаке гидроксильной группы по атому С₂ происходит образование интермедиата с десятиэлектронной конфигурацией существование подобной структуры маловероятно, поэтому происходит разрыв связи С₂–О и образование карбениевого иона [2], при этом становится возможным осуществление миграции водорода [8]. Перегруппировка предполагает миграцию одного из атомов водорода от 2, 3 или 5-го атомов углерода карбениевого иона к атому кислорода.

Механизм внутримолекулярной 1,2-миграции водорода (1 путь) в интермедиате диоксолана можно представить в схеме, показанной на рис. 2.

Механизм 1,3-миграции (рис. 3) в алкоксикарбениевых ионах можно представить следующим образом: алкоксикарбениевые ионы являются одновременно и оксониевыми, и карбениевыми, связь С–О имеет частично двойной характер. В соответствии с правилом Вудворда – Хоффмана [9–10] в таких структурах разрешена антаараповерхностная миграция водорода, а супраповерхностная – запрещена.

Взаимодействие неподеленных электронных пар атома кислорода с карбениевым центром уменьшается, связь С–О становится практически одинарной и вокруг нее возможно свободное вращение. В то же время усиливается взаимодействие неподеленных электронных пар кислорода с разрыхляющими орбиталями

С–Н-связей, что приводит к частичному их разрыхлению и увеличению электронной плотности на атомах водорода. При вращении вокруг С–О-связи может реализоваться неплоская конформация, в которой «обогащенный» электронами атом водорода находится вблизи вакантной *p*-орбитали атома кислорода.

Неподеленная электронная пара атома кислорода скошена относительно вакантной *p*-орбитали атома углерода. Поэтому вакантная *p*-орбиталь может взаимодействовать лишь с электронами С–Н-связи, что приводит к 1,3-миграции. В оксониевом катионе положительный заряд частично нейтрализуется за счет взаимодействия с неподеленными электронными парами атома кислорода, следовательно, происходит понижение электронной плотности, и, как следствие, неблагоприятной геометрии; 1,3-миграция в оксониевом ионе не происходит. Механизм внутримолекулярной 1,5-миграции водорода (3 путь) в карбениевом ионе диоксолана можно представить схемой, приведенной на рис. 4. При этом в случае 2,2-диметил-1,3-диоксолана наблюдается отсутствие переходного состояния, что позволяет судить о наибольшей вероятности осуществления 1,2-сдвига атома водорода в карбениевом ионе данного соединения. Осуществление 1,3-перегруппировки возможно для всех структур, в частности для 2-метил-1,3-диоксолана, так как разница теплоты образования начального и переходного состояний (ΔE) имеет наименьшее значение (табл. 2). 1,5-Миграцию водорода можно рассматривать как одну из наименее вероятных, поскольку ΔE имеет относительно небольшие значения.

В случае 2,2-диметил-1,3-диоксолана нами рассматривалась возможность осуществления алкильной миграции. Как видно из графика, наблюдается плавный переход из начального состояния в конечное без образования переходного состояния (рис. 4).

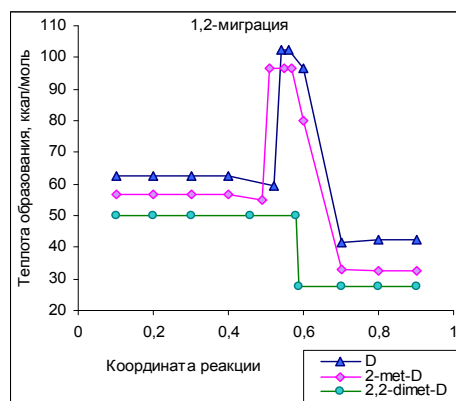
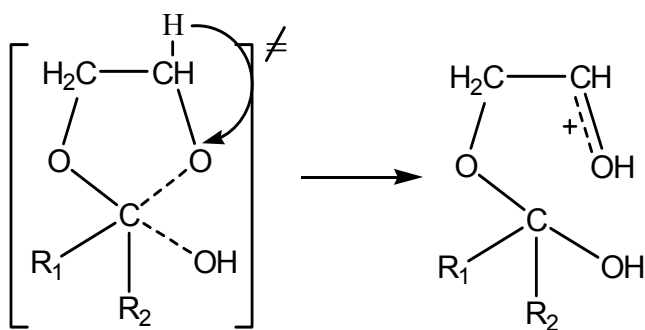


Рис. 2. Схема и график 1,2-миграции атома водорода в алкоксикарбениевых ионах 2-замещенных 1,3-диоксоланов ($R_1, R_2 = H, CH_3$)

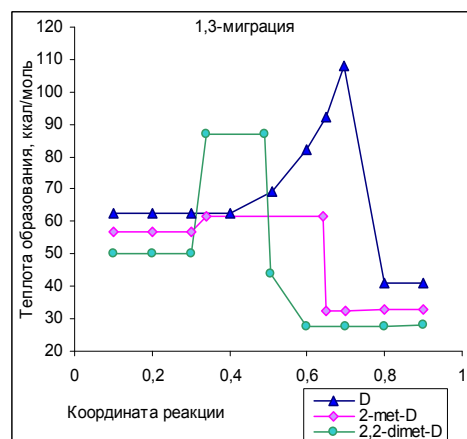
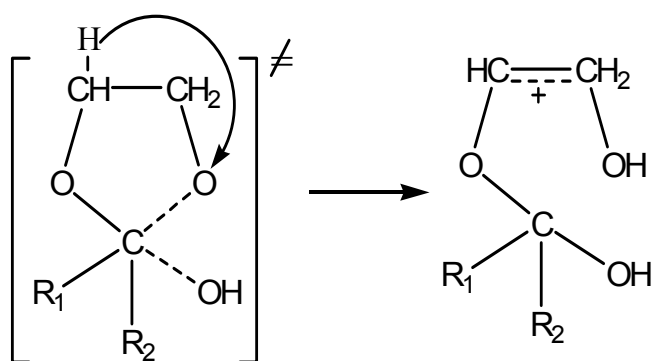


Рис. 3. Схема и график 1,3-миграции атома водорода в алкоксикарбениевых ионах симметрично замещенных 1,3-диоксоланов ($R_1, R_2 = H, CH_3$)

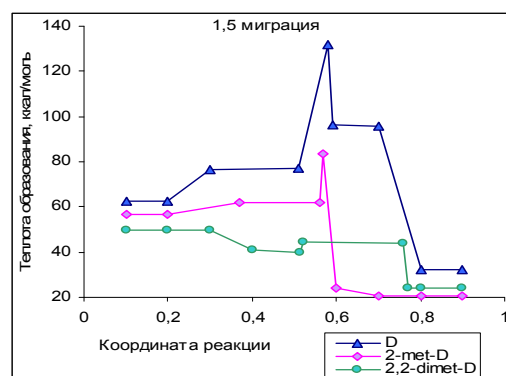
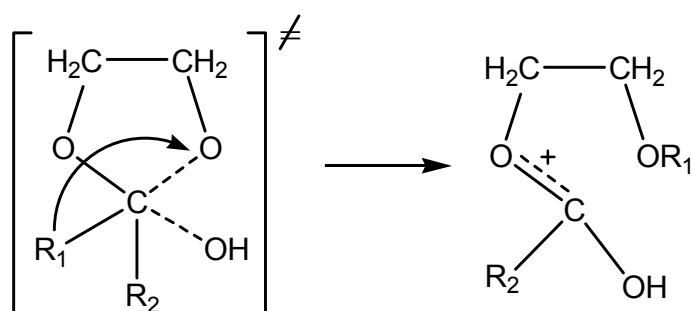


Рис. 4. Схема и график 1,5-миграции атома водорода в алкоксикарбениевых ионах симметрично замещенных 1,3-диоксоланов ($R_1, R_2 = H, CH_3$)

Таблица 2

Энергетическая характеристика внутримолекулярных перегруппировок в карбениевых катионах

ΔE^* , ккал/моль	1,3-Диоксолан	2-Метил-1,3-диоксолан	2,2-Диметил-1,3-диоксолан
1 путь	39,923	39,897	—
2 путь	45,283	5,168	37,38
3 путь	69,379	26,916	—

* Разница теплоты образования начального и переходного состояний.

Заключение. Проведенные расчеты показывают возможность протекания реакций щелочного гидролиза через осуществление миграции водорода во всех рассматриваемых структурах, так как:

- теплота образования полученных в результате перехода водорода ионов меньше теплоты образования исходного карбениевого иона;
- разница начального и переходного значений теплоты образования имеет небольшие значения;
- электронодонорные заместители облегчают перегруппировки в исследуемых ионах, разрыхляя ВЗМО переходных структур.

Исходя из проведенных квантохимических расчетов, также можно сделать следующие заключения о наиболее вероятных и энергетически выгодных перегруппировках для рассматриваемых ионов:

- для 1,3-диоксолана осуществляется перегруппировка по пути 1,2-миграции водорода;
- для 2-метил-1,3-диоксолана внутримолекулярная перегруппировка осуществляется по пути 1,3-миграции водорода;
- для 2,2-диметил-1,3-диоксолана вероятны два варианта перегруппировки карбениевых ионов по пути 1,2- и 1,5-миграции без образования переходного состояния.

Литература

1. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
2. Olah, G. A. Химия гиперкоординированного углерода / G. A. Olah, G. K. Prakash, R. E. Williams; пер. В. И. Минкина. – М.: Мир, 1990. – 289 с.
3. Марч, Дж. Органическая химия: в 4 т. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – Т. 1. – 381 с.
4. Шварц, М. Ионы и ионные пары в органических реакциях / М. Шварц. – М.: Мир, 1975. – 452 с.
5. Ортоэфиры в органическом синтезе / В. В. Межеричкий [и др.]. – Ростов н/Д: Изд-во Ростовс. ун-та, 1976. – 176 с.
6. Минкин, В. И. Квантовая химия органических соединений / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М.: Химия, 1997. – 65 с.
7. Бурштейн, К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. – М., 1989. – 101 с.
8. Исследование 1,5-миграции водорода в карбениевом ионе 1,3-диоксана / Е. Г. Мазитова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2003. – Т. 10, № 1. – С. 79–80.
9. Вудворд, Р. Сохранение орбитальной симметрии / Р. Вудворд, Р. Хоффман. – М.: Мир, 1971. – 164 с.
10. Лер, Р. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах / Р. Лер, А. Марчанд. – М.: Мир, 1976. – 182 с.

УДК 631.547:581.19:633.521

З. Е. Грушецкая, мл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
Д. В. Галиновский, мл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
В. А. Лемеш, зам. директора ИГиЦ НАН Беларуси;
В. Н. Леонтьев, доцент;
В. В. Титок, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси

МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕНОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСИНТАЗЫ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК РАСТЕНИЙ

Cellulose synthase catalytic subunit genes, *CesA*, have been discovered in several higher plant species, and it was shown that the *CesA* gene family had multiple members. The aim of this study is development of specific molecular markers to *CesA*-1 and *CesA*-6 genes encoding corresponding cellulose synthase subunits of flax. Two pairs of specific primers to the certain fragments of *CesA*-1 and *CesA*-6 genes were developed based on comparison of six *CesA* EST sequences of flax obtained from GenBank (EF409998-EF410000, EF214742-EF214744). After the amplification of flax cDNA, bands of expected size were detected (201 and 300 b.p. for the *CesA*-1 and *CesA*-6 respectively). The identity of the obtained PCR fragments to the *CesA* EST loci was proved by sequencing. The developed markers can be used for identifying these genes and estimating their expression by the quantitative Real-time PCR.

Введение. Вторичная клеточная стенка растений представляет собой каркас из сложных биополимеров и включает четыре основных химических компонента: гемицеллюлозу, пектин, целлюлозу и лигнин, причем преобладают в основном два последних. О путях биосинтеза лигнина известно сравнительно много, в то время как особенности регуляции синтеза целлюлозы и факторы, контролирующие количество и качество целлюлозной составляющей вторичной клеточной стенки, изучены недостаточно.

Основными генами, участвующими в синтезе целлюлозной составляющей клеточной стенки, являются собственно гены целлюлозосинтазы (*CesA*) и целлюлозосинтаза-подобные гены (*Csl*) [1, 2]. Гены *CesA* высших растений принадлежат к мультигенному семейству: в геноме *Arabidopsis* обнаружено 10 *CesA* генов, у риса и кукурузы – 12, ячменя – 8 и около 18 *CesA* генов – в геноме тополя [3–5]. Установлено, что в образовании целлюлозосинтезирующего комплекса (так называемой «розетки») участвуют несколько различных *CesA* белков и как минимум три *CesA* гена транскрибируются одновременно; это свидетельствует о том, что три различных белка целлюлозосинтазы формируют функциональный целлюлозосинтезирующий комплекс. Показано, что в биосинтезе первичной и вторичной клеточной стенки участвуют продукты определенных *CesA* генов растений [4, 6, 7].

В настоящее время в мировой базе данных депонировано более 1000 фрагментов кДНК *CesA* генов злаковых, масличных, древесных и технических культур. Для всех *CesA* белков

показана сходная доменная структура, состоящая из двух N-терминальных и шести C-терминальных трансмембранных доменов. В N-терминальной области *CesA* протеина находится домен «цинковые пальцы», который, по всей видимости, отвечает за взаимодействие различных CESA белков между собой. За ним следует первая из двух гипервариабельных областей (HVR1), которая более консервативна среди *CesA* ортологов, чем среди паралогичных *CesA* генов [4]. Вторая гипервариабельная область (HVR2) ограничена двумя консервативными субдоменами (А и В) и более известна как классоспецифичная область (CSR) [8, 9]. Показано, что нуклеотидные и аминокислотные последовательности HVR2 областей различных *CesA* генов одного растения более изменчивы, чем HVR2 области ортологичных *CesA* генов различных видов растений. Поскольку субдомены А и В, фланкирующие HVR2 область, отличаются высоким консерватизмом среди всех изученных до настоящего времени видов растений, к ним возможно разработать универсальные вырожденные ПЦР-праймеры и амплифицировать вариабельный HVR2 фрагмент *CesA* гена для любого вида растений.

Лен культурный (*Linum usitatissimum* L.) является удобной модельной системой для фундаментального изучения процессов роста, дифференциации клеток и формирования клеточных стенок. Волокна льна – классический пример клеток, метаболизм которых ориентирован на масштабный синтез целлюлозы. Проблемы развития лубяных волокон важны и с практической точки зрения, так как удлинение клетки

волокна и формирование ее клеточных стенок (первичной и вторичной) напрямую связаны с качеством технического волокна, а от количества и строения волокнистых пучков зависят величина и качество урожая льна.

Целью данного исследования было создание специфических молекулярных маркеров к генам *CesA-1* и *CesA-6*, кодирующим соответствующие субъединицы целлюлозосинтазы льна, и разработка вырожденных праймеров к классоспецифической области HVRII целлюлозосинтазы льна на основе существующих EST-последовательностей *CesA* генов растений.

Материалы и методы. Материалом для исследований служили сорта льна (*Linum usitatissimum* L.) различного эколого-географического и генетического происхождения.

Выделение тотальной РНК проводилось по методу Hegde et al. [10] из 100 мг ткани растений льна, относящихся к разным подвидам (долгунец, масличный, межеумок) на стадии быстрого роста. Образцы ткани были зафиксированы в жидком азоте и хранились до выделения при температуре -80°C для мгновенной фиксации протекающих реакций. Синтез первой цепи кДНК осуществляли с помощью олиго-dT16-праймера на 10 нг тотальной РНК согласно протоколу, приведенному в RevertAid H Minus First Strand cDNA Synthesis Kit (Fermentas). На основании сравнения шести нуклеотидных последовательностей EST (Expressed Sequence Tag) субъединиц *CesA* льна, зарегистрированных в GenBank (EF409998-EF410000, EF214742-EF214744), в программе Vector NTI Suite 7 были сконструированы праймеры, специфичные к фрагменту кДНК субъединиц *CesA-1* и *CesA-6* следующего нуклеотидного состава, приведенного в таблице.

Таблица
Нуклеотидные последовательности
созданных праймеров

Название праймера	Нуклеотидная последовательность праймера
F A1 201	5'-AGTGGTTGGAACGATTTTCG-3'
R A1 201	5'-CCCATTGCATCTCAAGGATA-3'
F A6 302	5'-TTATTGCTGTCCAGAGAGAG 3'
R A6 302	5'-AGAACCATATACTGGCAAGA-3'

Амплификация кДНК проводилась в реакционной смеси, включающей от 50 до 100 нг кДНК, по 0,25 mM прямого и обратного праймера, 0,2 mM каждого dATP, dCTP, dGTP и dTTP, от 1,5 до 2,5 mM MgCl_2 и 1 единицу Taq-полимеразы в инкубационном буфере.

Условия проведения реакции были следующими: денатурация – 4 мин при 95°C ; циклы 2 – 35, 30 с при 94°C , 30 с при $51-54^{\circ}\text{C}$ в зависимости от праймера и 1 мин при 72°C ; цикл 36 – 10 мин при 72°C .

Продукты реакции разделяли электрофорезом в 1,5%-ном агарозном геле с добавлением этидиум бромид и документировали с помощью системы Bio-Rad GelDoc2000. Размеры амплифицированных фрагментов определяли, используя в качестве маркера 1 kb DNA ladder (BRL).

Секвенирование полученных ПЦР-продуктов проводили на секвенаторе ALFexpress II (Amersham Pharmacia Biotech) по протоколу, приведенному в CycleReader Auto DNA Sequencing Kit (Fermentas).

Результаты и обсуждение. На основании сравнения шести нуклеотидных последовательностей EST (*Expressed Sequence Tag*) субъединиц *CesA* льна, зарегистрированных в GenBank (EF409998-EF410000, EF214742-EF214744), были сконструированы праймеры, специфичные к фрагменту кДНК определенной субъединицы *CesA*. Амплификация кДНК растений льна, относящихся к разным подвидам (долгунец, масличный, межеумок) на стадии быстрого роста, со специфическими праймерами к генам *CesA-1* и *CesA-6* (рис. 1) позволила идентифицировать фрагменты ожидаемого молекулярного размера (201 и 300 п. н. соответственно).

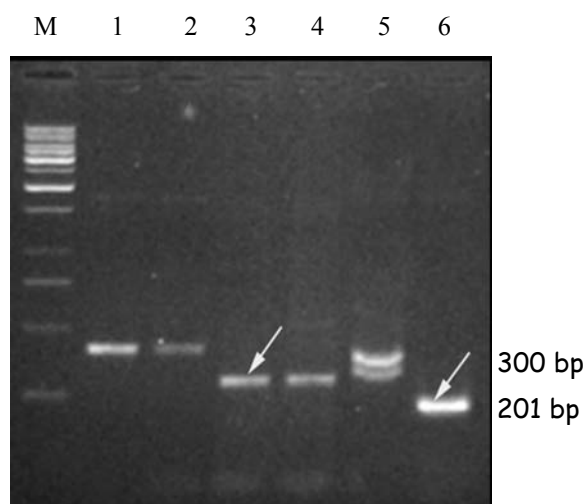


Рис. 1. ПЦР-фрагменты, полученные в результате амплификации ДНК и кДНК льна со специфическими *CesA-6* (1–4) и *CesA-1* (5, 6) праймерами. 1, 2, 5 – ДНК; 3, 4, 6 – РНК; М – маркер молекулярного размера (1 kb DNA ladder (BRL)). Стрелки указывают кДНК-маркеры *CesA* генов ожидаемого размера

В результате амплификации сконструированных праймеров с ДНК льна были получены более тяжелые продукты размером около 300 п. н. для *CesA-1* и 400 п. н. для *CesA-6*, что может свидетельствовать о наличии интрона в амплифицируемой области. Идентичность полученных ПЦР-фрагментов ожидаемым EST-локусам была подтверждена секвенированием (рис. 2).

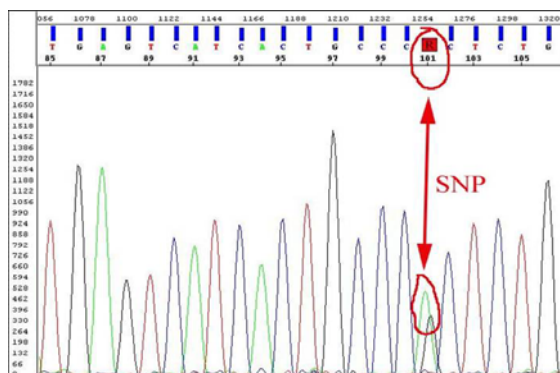


Рис. 2. Фрагмент нуклеотидной последовательности EST *Cesa-6*. Стрелкой показана область SNP

Сравнение нуклеотидной последовательности амплифицированных фрагментов *Cesa* генов с известными последовательностями *Cesa* генов арабидопсиса, тополя и эвкалипта [8, 11, 12] показало, что полученный ПЦР-фрагмент локализован в области консервативного домена В *Cesa* гена и может быть использован для дальнейшего секвенирования.

На основании анализа нуклеотидных последовательностей фрагментов кДНК *Cesa* генов *Arabidopsis*, риса, кукурузы, ячменя, тополя и других видов растений, полученных из GenBank, и сравнения их с известными EST-фрагментами *Cesa* генов льна были разработаны праймеры к HVRII областям генов целлюлозосинтазы льна. Праймеры обладают достаточной степенью вырожденности, для того чтобы амплифицировать все экспрессирующиеся гены целлюлозосинтазы, и могут быть использованы для клонирования и секвенирования отдельных генов *Cesa* льна, анализа их тканеспецифичности, стадийспецифичности и участия в синтезе первичной или вторичной клеточной стенки растения.

Литература

1. Higher plants contain homologs of the bacterial *celA* genes encoding the catalytic subunit of cellulose synthase / J. R. Pear [et al.] // Proc. Natl.

Acad. Sci. USA. – 1996. – Vol. 93. – P. 12637–12642.

2. Virus-induced silencing of a plant cellulose synthase gene / R. A. Burton [et al.] // Plant Cell. – 2000. – Vol. 12. – P. 691–705.

3. Hazen, S. P. Cellulose synthaselike genes of rice / S. P. Hazen, J. S. Scott-Craig, J. D. Walton // Plant Physiol. – 2002. – Vol. 128. – P. 336–340.

4. Cellulose biosynthesis in plants: from genes to rosettes / M. S. Doblin [et al.] // Plant Cell Physiol. – 2002. – Vol. 43. – P. 1407–1420.

5. The Cesa gene family of barley (*Hordeum vulgare*): quantitative analysis of transcripts reveals two groups of co-expressed genes / R. A. Burton [et al.] // Plant Physiol. – 2004. – Vol. 134. – P. 224–236.

6. Three distinct rice cellulose synthase catalytic subunit genes are required for cellulose synthesis in the secondary wall / K. Tanaka [et al.] // Plant Physiol. – 2003. – Vol. 133. – P. 73–83.

7. Interactions among three distinct Cesa proteins essential for cellulose synthesis / N. G. Taylor [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2003. – Vol. 100. – P. 1450–1455.

8. Liang, X. Molecular cloning of ten distinct hypervariable regions from the cellulose synthase gene superfamily in aspen trees / X. Liang, C. Joshi // Tree Physiology. – 2004. – Vol. 24. – P. 543–550.

9. Vergara, C. E. b-D-Glycan synthases and the Cesa gene family: lessons to be learned from the mixed-linkage (1-3),(1-4)beta-D-glucan synthase / C. E. Vergara, N. C. Carpita // Plant Mol Biol. – 2001. – Vol. 47. – P. 145–160.

10. A Concise Guide to cDNA Microarray Analysis / P. Hegde [et al.] // BioTechniques. – 2000. – Vol. 29, № 3. – P. 548–562.

11. Ranik, M. Six new cellulose synthase genes from Eucalyptus are associated with primary and secondary cell wall biosynthesis / M. Ranik, A. Myburg // Tree Physiology. – 2005. – Vol. 26. – P. 545–556.

12. Richmond, T. The Cellulose Synthase Superfamily / T. Richmond, C. R. Somerville // Plant Physiol. – 2000. – Vol. 124. – P. 495–498.

С. И. Вакула, аспирант ИГиЦ НАН Беларуси;
Н. В. Анисимова, науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
Л. В. Корень, вед. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
И. В. Лайковская, мл. науч. сотрудник;
В. В. Титок, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси

РОЛЬ ГЕНЕТИЧЕСКИХ И СРЕДОВЫХ ФАКТОРОВ В ИЗМЕНЧИВОСТИ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЕМЯН ЛЬНА МАСЛИЧНОГО

The comparative analysis of lipids and the free fatty acids content of 25 flaxseed cultivars of two vegetation years was carried out. The purpose of this work was an estimation of agro-ecological influence of climatic conditions on flaxseed biochemical structure. The analysis revealed ecological variability of oil and fatty acid contents. Temperate humidity and environmental temperature (17–18°C) during seeds formation leads to increasing in the lipids contents and to nonsaturated fatty acids impoverishment in flax oil. Biochemical features with the highest ecological variability have been shown. Principal components analysis was applied to classification of flaxseed cultivars under the investigated parameters.

Введение. Лен – многоцелевая техническая культура. В промышленности используется почти все растение, подтверждая название, данное Линнеем, – *L. usitatissimum*, что означает «лен полезный» [1]. В зависимости от морфологических особенностей и направлений использования лен культурный (*Linum usitatissimum* L.) подразделяют на три типа: лен масличный, лен-долгунец и промежуточные виды – межеумки. Семена всех типов льна содержат значительное количество масла, наибольшее – семена льна масличного, наименьшее – льна-долгунца.

Объектом нашего исследования является лен масличный – основное сырье для получения льняного масла. Льняное масло можно употреблять в пищу, но преимущественно его используют в промышленных целях. Льняное масло применяют в производстве красок, покрытий и линолеума, высокое содержание линоленовой кислоты (45–60%) делает его эффективным сиккативом [2]. Пищевое назначение льняного масла определяется высоким содержанием омега-3 жирных кислот, обладающих противовоспалительными свойствами и использующихся при терапии воспалительных и аутоиммунных заболеваний [3].

Основные направления селекции льна масличного – повышение урожайности и масличности семян, оптимизация жирно-кислотного состава масла, сокращение продолжительности вегетационного периода, повышение устойчивости к болезням [4]. Для количественных показателей характерна значительная экологическая вариабельность. Доля погодно-климатических условий в общей дисперсии урожайности льна высока и достигает 63–75% [5].

Цель нашей работы состояла в оценке агро-экологического влияния погодно-климатических условий на биохимический состав семян льна масличного.

Материал и методы. В работе использованы семена 25 сортов льна масличного коллек-

ции ИГиЦ НАН Беларуси. В 2005–2006 гг. сорта коллекции высевали на территории ЦБС НАН Беларуси, проводили анализ количественных признаков продуктивности и биохимического состава семян.

Определение содержания масла в семенах льна масличного проводили с использованием аппарата Сокслета, в основе работы которого лежит многократная экстракция липидов из измельченного материала. Экстракцию и определение жирных кислот проводили по модифицированному методу Welch [6] на базе БГТУ. Статистический анализ данных осуществляли в программной среде Statistica 6.0.

Результаты и обсуждение. В семенах большинства сортов льна масличного содержание липидов в среднем составляет 43%. Различия между районированными сортами по среднему содержанию липидов сравнительно небольшое (2–3%). Однако колебание масличности в пределах одного сорта может достигать 4–5% [7].

На рис. 1 отражено содержание липидов в семенах сортов льна масличного урожая 2005 и 2006 гг. На рисунке отмечено содержание масла в семенах сортов-стандартов Ручеек и Lirina. Стандартам масличности соответствуют сорта К-5621, К-5627 и селекционные формы LM-1, LM-2 (урожай 2006 г.). Устойчиво высокое содержание липидов в семенах характерно для сортообразцов К-5621, К-5627, Циан. Низкие значения отмечены у сортов Glenelg, Linota, Воронежский, К-2398, Mivast. Содержание масла в семенах сортов Antares, Atalante, LM-1, LM-2, Mivast в значительной степени подвержено влиянию условий среды.

Погодно-климатические условия оказывают существенное влияние на содержание масла в семенах льна. Результаты анализа влияния среды на масличность льна показаны на рис. 2.

Среднее содержание масла в семенах льна урожая 2005 г. составило 42,73% (стандартное отклонение – 3,42).

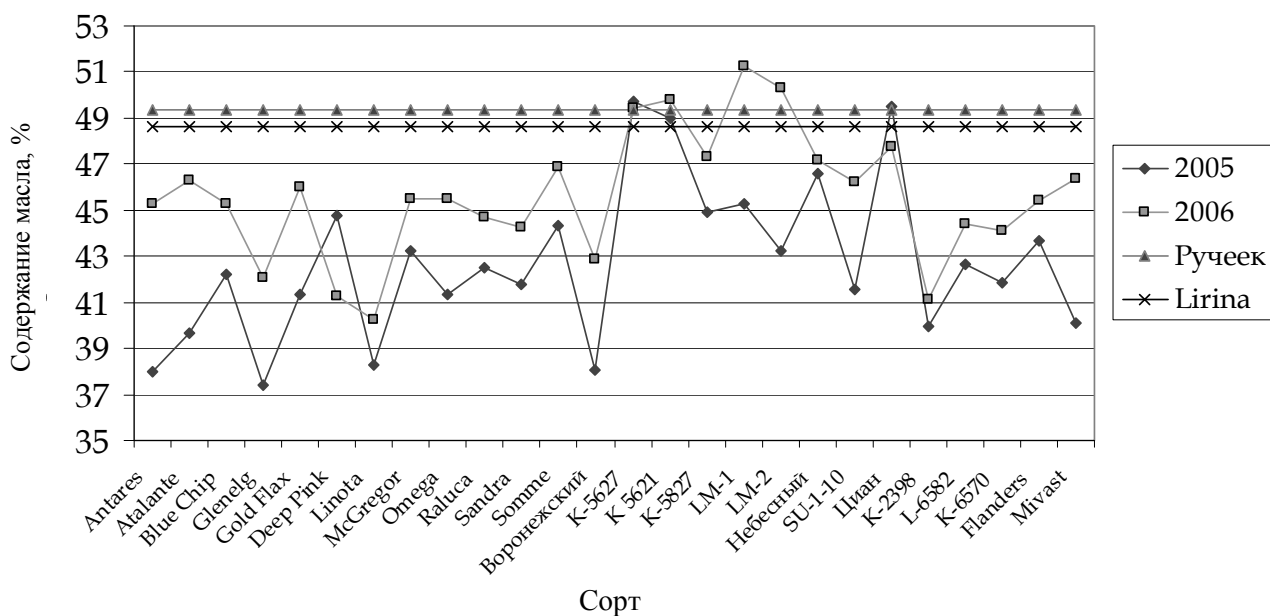


Рис. 1. Содержание масла в семенах сортов льна масличного

В 2006 г. масличность выше и достигает 45,65%, при этом стандартное отклонение снизилось до 2,78. Минимальное и максимальное содержание масла в семенах выборки 2006 г. (40,24–51,22%) превышает соответствующие показатели в 2005 г. (37,39–49,72%). Размах варьирования исследуемого признака в 2006 г. (10,98%) ниже, чем в 2005 г. (12,33%), что свидетельствует о большей выравненности фенотипов в данных условиях среды. Среднесуточная температура июля 2005 г. (период созревания семян) почти на 5°C превышала данные многолетних наблюдений, а количество выпавших в этот период осадков было почти в два раза ниже среднего. Погодные условия 2006 г. характеризовались умеренной среднесуточной температурой и высоким количеством осадков. Очевидно, более низкие температуры в период налива семян способствуют увеличению содержания липидов в семенах льна.

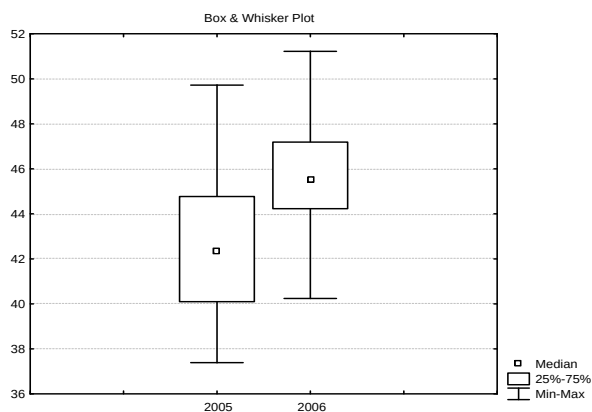


Рис. 2. Содержание масла, %, в семенах сортов льна, 2005 и 2006 гг.

Тем не менее, коэффициент непараметрической корреляции Спирмана между показателями содержания масла в семенах урожаев 2005 и 2006 гг. составляет 0,64. Корреляционная связь достоверная ($p = 0,0005$), по шкале Дворецкого значимая. Следовательно, в разных погодных условиях соотношение содержания липидов по генотипам льна сохраняется. Степень выраженности исследуемого признака определяется как генотипом, так и воздействием окружающей среды.

Оптимальный жирнокислотный состав растительных масел определяется не только питательной ценностью той или иной кислоты, но и его пригодностью для хранения и переработки. В состав льняного масла входит 5 основных жирных кислот: пальмитиновая – 5%, стеариновая – 3%, олеиновая – 15–25%, линолевая – 15%, α -линоленовая (АЛК) 50–60% [8]. Коллекция ИГЦ включает как высоколиноленовые сорта (Antares, Somme, LM-2 и Flanders), содержащие более 50% АЛК, так и сорт группы Линола (солитный сорт) Gold Flax, содержащий около 2% АЛК. Снижение содержания АЛК в льняном масле приближает его качество к подсолнечному и продлевает срок хранения. В настоящее время в ряде зарубежных селекционных центров осуществляются такие изменения в составе жирных кислот, как увеличение содержания олеиновой, пальмитиновой и пальмитолетовой кислот [9, 10].

Химический состав льняного масла в значительной степени зависит от условий окружающей среды. Сравнение данных 2005 и 2006 гг. (рис. 3–7) показало снижение содержания ненасыщенных кислот в масле семян урожая 2006 г. и увеличение содержания насыщенных олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислот.

В сравнении с 2005 г. содержание АЛК в 2006 г. снизилось на 3%, линолевой – на 2%, тогда как на 3% увеличилось содержание олеиновой, на 1,5% стеариновой, на 0,5% пальмитиновой. Содержание АЛК в масле сорта Gold Flax урожая 2006 г. составило 8,25%, что значительно превышает характерные для соевых сортов 2% АЛК.

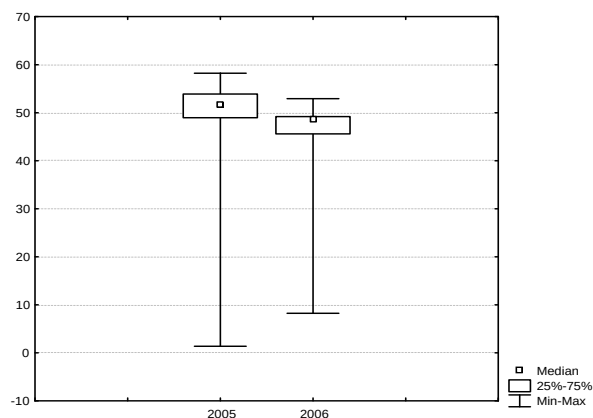


Рис. 3. Содержание АЛК, %, в семенах сортов льна, 2005 и 2006 гг.

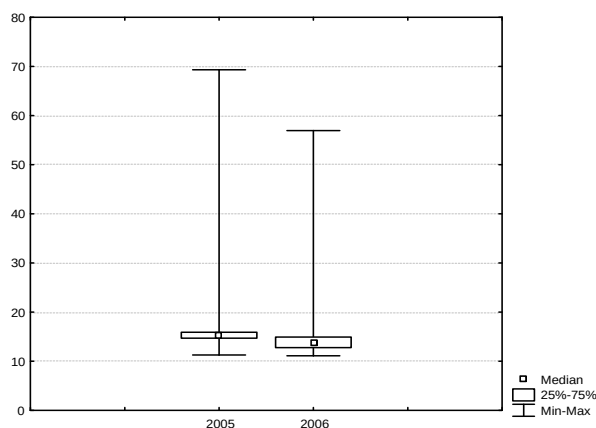


Рис. 4. Содержание линолевой кислоты, %, в семенах сортов льна, 2005 и 2006 гг.

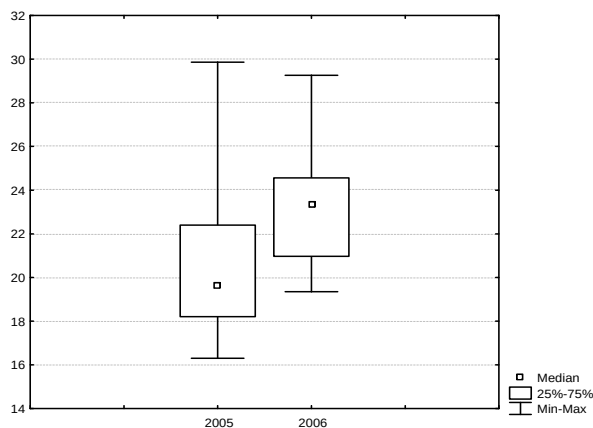


Рис. 5. Содержание олеиновой кислоты, %, в семенах сортов льна, 2005 и 2006 гг.

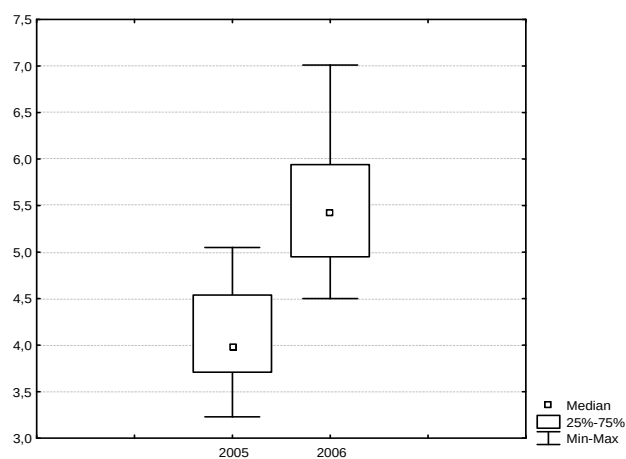


Рис. 6. Содержание стеариновой кислоты, %, в семенах сортов льна, 2005 и 2006 гг.

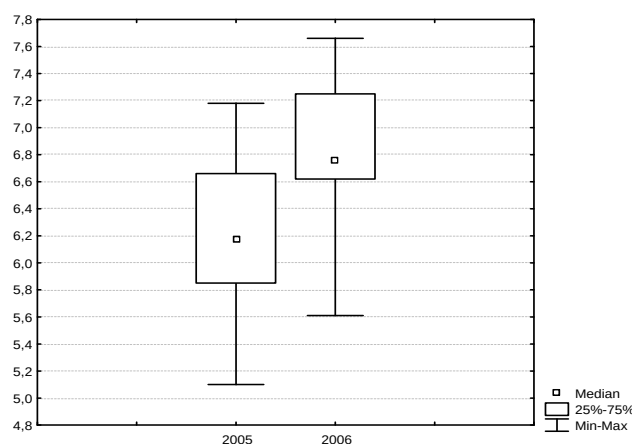


Рис. 7. Содержание пальмитиновой кислоты, %, в семенах сортов льна, 2005 и 2006 гг.

Размах варьирования уровня ненасыщенных жирных кислот в семенах урожая 2006 г. (АЛК – 44,68; линолевая – 45,79; олеиновая – 9,91) ниже, чем в 2005 г. (АЛК – 56,84; линолевая – 58,02; олеиновая – 13,56). Высокое содержание насыщенных жирных кислот и снижение уровня АЛК в масле исследуемых сортов, вероятно, обусловлено низкой температурой лета 2006 г., способствующей высокому накоплению липидов в семенах льна, но негативно сказывающейся на активности десатурирующих ферментов, окисляющих насыщенные жирные кислоты.

Для оценки роли генотипа в определении жирнокислотного состава льняного масла проведен корреляционный анализ содержания отдельных жирных кислот в семенах сортов льна масличного 2005 и 2006 гг., результаты представлены в таблице.

Выявлены достоверные корреляции содержания α -линоленовой, линолевой, олеиновой и пальмитиновой кислот в разные годы исследования. Наиболее высокие коэффициенты корреляции отмечены для насыщенных пальмитиновой и стеариновой кислот, что в сочетании

с незначительной средовой изменчивостью данных признаков (1,5 и 0,5%) дает основания предполагать их высокую генотипическую обусловленность. Между содержанием олеиновой кислоты в масле сортов 2005 и 2006 гг. достоверной связи не обнаружено. Уровень данной кислоты по годам изменяется в наибольшей степени (3%). Вероятно, данный признак в наибольшей мере определяется влиянием условий окружающей среды.

Таблица

Коэффициенты корреляции Спирмана содержания отдельных жирных кислот в масле сортов 2005 и 2006 гг.

Жирная кислота	Коэффициент корреляции	p-Значение
α -Линоленовая	0,43	0,03
Линолевая	0,50	0,01
Олеиновая	0,36	0,07
Стеариновая	0,62	0,00
Пальмитиновая	0,89	0,00

Помимо выявления изменчивости биохимического состава семян льна масличного существует необходимость классифицировать исследованные факторы (признаки) и сорта в соответствии с их вкладом в общую изменчи-

вость. Для классификации наблюдений был применен метод главных компонент РССА. На рис. 8 представлены проекции наблюдений (сортов) на плоскость факторов 1 и 2, в большей степени обусловленных жирнокислотным составом масла, а именно содержанием ненасыщенных жирных кислот.

Анализ позволил распределить исследованные сорта по четырем группам согласно общему содержанию и жирнокислотному составу масла семян. Наиболее удален от общей группы сорт Gold Flax с координатами -10 ; -2 , что объясняется солинностью данного сорта – низким содержанием АЛК при высоком уровне линолевой жирной кислоты. Группа из трех сортов (Воронежский, Raluca, Linota) с отрицательными значениями фактора 2 также характеризуется относительно низким содержанием АЛК (40–43%) и низким содержанием липидов в семенах (40–42%). Остальные сорта образуют две группы. Первая группа (Antares, Atalante, McGregor, Sandra, K-5627, K-6521, LM-1, LM-2, SU-1-10, Циан, Flanders, Mivast) представлена сортами с более высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот. Содержание масла в семенах сортов второй группы выше, но содержание АЛК в масле ниже, чем у сортов первой группы (Blue Chip, Deep Pink, Omega, Raluca, Somme, K-5827, Небесный, K-2398, L-6582, K-6570).

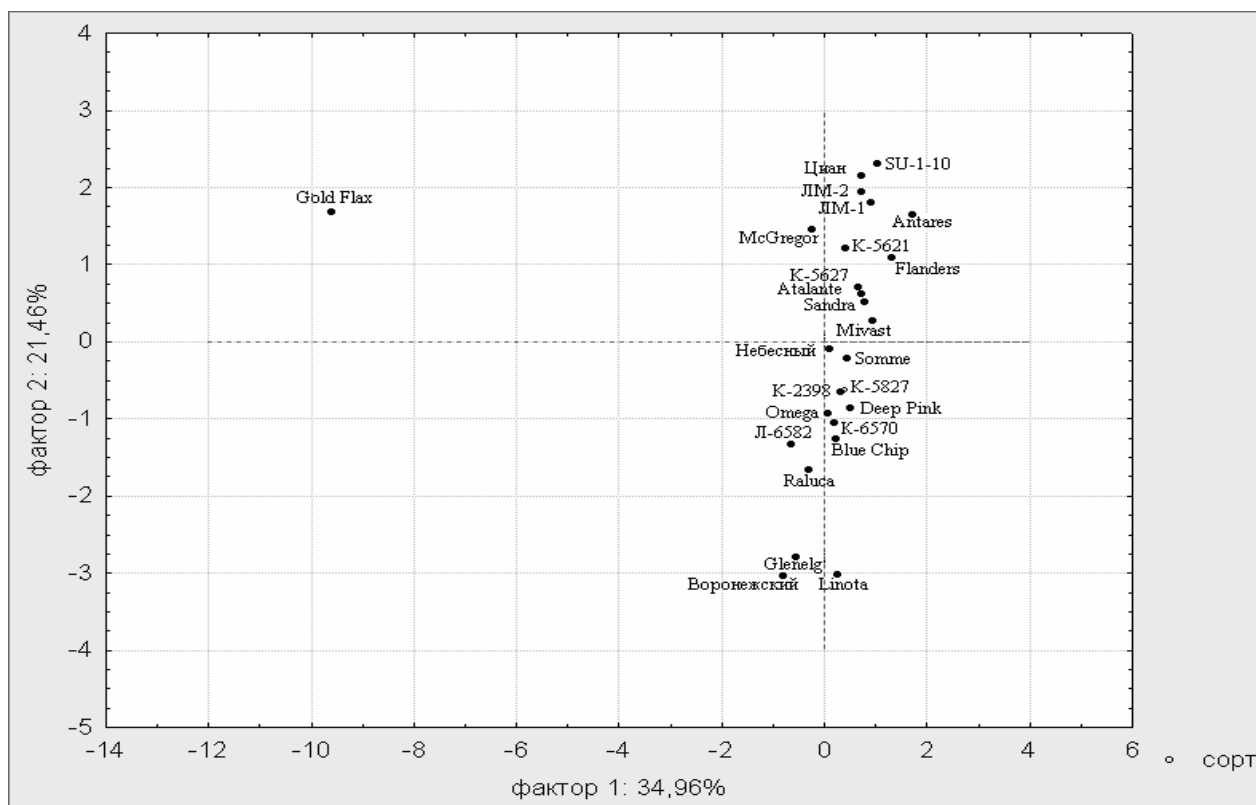


Рис. 8. Проекция исследуемых сортов на плоскость факторов 1×2 (РССА)

Заключение. Выявлена средовая изменчивость биохимического состава семян льна масличного. Умеренные температуры (17–18°C) и влажность окружающей среды в период формирования семян приводит к увеличению содержания липидов и снижению доли ненасыщенных жирных кислот в масле льна. По большинству анализируемых признаков (общее количество липидов и отдельных жирных кислот, а именно α -линоленовой, линолевой, пальмитиновой, стеариновой, в льняном масле) выявлены достоверные корреляции их содержания в семени по годам исследования, что свидетельствует о высокой генотипической обусловленности данных признаков.

Литература

1. Stokkers, R. Vezelvlassector in opmars. Lei / R. Stokkers, S. R. M. Janssens, B. H. C. Vvan der Waal. – Wageningen University: Den Haag, 2004. – 66 pp.
2. Rowland, G. G. Growing flax: Production, management and diagnostic guide / G. G. Rowland. – Flax Council of Canada and Saskatchewan Flax Development Commission, 1998. – 135 pp.
3. Simopoulos, A. P. Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune diseases / A. P. Simopoulos // J. American College of Nutrition. – 2002. – Vol. 21. – P. 495–505.
4. Щербаков, В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья / В. Г. Щербаков, В. Г. Лобанов. – М.: Колос, 2003. – 360 с.
5. Бровка, Ю. А. Региональная агроэкологическая оценка неблагоприятных погодноклиматических условий на территории Беларуси: автореф. дис. канд. геогр. наук: 27.12.2007 / Ю. А. Бровка; ГНУ «ИПИПРЭ НАН Беларуси». – Минск, 2007. – 24 с.
6. Welch, R. W. A micro-method for the estimation of oil content and composition in seeds crops / R. W. Welch // J. Sci. Food Agr. – 1977. – Vol. 28, № 4. – P. 635–638.
7. Oomach, B. D. Processing of flaxseed fiber, oil, protein and lignan / B. D. Oomach, L. U. Thompson, S. D. Cunnane // Flaxseed in Human Nutrition. – 2003. – 458 pp.
8. Johnston, I. M. Flaxseed oil and the power of omega-3 / I. M. Johnston, J. R. Johnston. – New Canaan: Keats Pub., 1990. – 65 pp.
9. Rowland, G. G. New trends in linseed breeding / G. G. Rowland, R. Wilen // Nat. Fibres Special Edn. – 1998. – Vol. 12. – P. 32–35.
10. Daun, J. K. Identity of fats and oils: the role of traditional chemical and physical tests – today and in the future / J. K. Daun, R. G. Ackman // INFORM. – 2001. – Vol. 12. – P. 1108–1114.

А. П. Райский, аспирант; С. Н. Шпилевский, студент; Н. А. Белясова, доцент

БИОРАЗНООБРАЗИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАСПРОСТРАНЕННЫХ НА МОЛОЧНЫХ КОМБИНАТАХ БЕЛАРУСИ ЛАКТОФАГОВ

We present here the results of an exploration and identification of the bacteriophage content of dairy products collected from milk plants localized in various regions of The Republic of Belarus. Molecular-genetic characteristics study by multiplex PCR analysis and transmission electron microscopy established that the twenty three studied widespread phages belong to three lactococcal phage species – c2 (17 of 23), 936 (3 of 23) and P034 (3 of 23), while P335 species phages were not detected. Yet, analyses of bacterial starter strains revealed that some of them are lysogenic and carry prophages of P335-type in their chromosome. Phage distribution in The Republic of Belarus was additionally discussed.

Введение. Популяция бактерий *Lactococcus lactis*, широко используемых в молочной промышленности в качестве активных «сбраживателей» молока, представляет собой особую экологическую нишу для воспроизводства и эволюции бактериофагов. Специфичные по отношению к лактококкам фаги (лактофаги) чрезвычайно широко распространены как в окружающей среде, так и на предприятиях, где эксплуатируются их хозяева, вызывая фаголизис последних. В технологические потоки фаги попадают из молока, которое даже после пастеризации не освобождается от этих устойчивых к факторам среды неклеточных форм жизни, а также из воздуха помещений, с пылью, из емкостей, коммуникаций и др.

В настоящее время выделены и охарактеризованы сотни фагов лактококков. Они классифицированы в десять видов по результатам ДНК-ДНК гибридизации, согласно особенностям морфологии вирионов, выявленных с помощью электронной микроскопии, а также по данным сравнительного анализа геномов. Однако на молочных комбинатах чаще всего встречаются только лактофаги трех видов: c2, 936 и P335. Представители этих трех видов принадлежат к семейству *Siphoviridae* (имеют двухцепочечную ДНК и длинный несокращающийся хвост) отряда *Caudovirales*.

Согласно литературным данным, лактофаги вида 936 являются доминирующими во Франции, Германии, Новой Зеландии и Канаде [1]. В то же время представителей вида c2 наиболее часто обнаруживали на территории России, а представителей вида P335 выявляли в течение последних 20 лет в США, Дании и Новой Зеландии [2]. В Республике Беларусь идентификации распространенных на ее территории лактофагов с использованием перечисленных выше молекулярно-генетических признаков не проводилось.

В данной работе представлены результаты изучения биоразнообразия и идентификации лактофагов, широко распространенных на молочных комбинатах Республики Беларусь.

Объекты и методы исследования. В работе использовали вирулентные лактофаги,

выделенные из кисломолочных продуктов производства различных предприятий Республики Беларусь. Фаги титровали на чувствительных тест-культурах *Lactococcus lactis* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии.

Получение фаголизатов с высоким титром осуществляли в жидкой среде M17 в присутствии 0,5% глюкозы и 5 мМ CaCl₂.

Микроскопические исследования проводили с помощью трансмиссионного электронного микроскопа марки JSM-300. Пробы готовили следующим образом. Фаги концентрировали центрифугированием при 36600 g в течение 40 мин при 4°C. Отмывали в 1 мл 0,1М раствора ацетата аммония. Повторно центрифугировали и ресуспендировали в 15 мкл ацетата аммония. На пленки-подложки наносили 10 мкл суспензии фагов. Через 1 мин наносили раствор 2%-ной фосфорно-вольфрамовой кислоты.

ПЦР-анализ фаговых лизатов осуществляли в объеме 50 мкл, содержащем 1 мкмоль/л каждого из трех пар праймеров, специфичных по отношению к фагам групп c2, 936 и P335; 1,25 U *Taq*-полимеразы ДНК («Fermentas», Литва), *Taq*-буфер 1x и 1 мкл лизата ($T = 10^8$ БОЕ/мл). В качестве контроля вместо лизата в рабочую смесь вносили 1 мкл стерильной среды M17. Амплификацию осуществляли в термоциклере «Терцик» при следующих режимах: 3 мин при 94°C, 35 циклов по 30 с при 94°C, 1 мин при 50°C и 1 мин при 72°C, последний шаг – 7 мин при 72°C. ПЦР-продукты разделяли с использованием 1,5% агарозного геля в ТАЕ буфере, окрашивали бромистым этидием и визуализировали в УФ ($\lambda = 280$ нм).

Результаты и их обсуждение. Начиная с работ Jarvis [3], в качестве критерия идентификации лактофагов используется морфология их вирионов. С помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) исследованы вирионы 23 бактериофагов, вирулентных по отношению к бактериям *Lactococcus lactis*. В результате среди исследуемой выборки выделены три группы фагов, представители которых различаются по морфологии вирионов. На рис. 1 приведены фотографии трех типичных по морфологии фагов, а в таблице – распределение всей коллекции по видам.

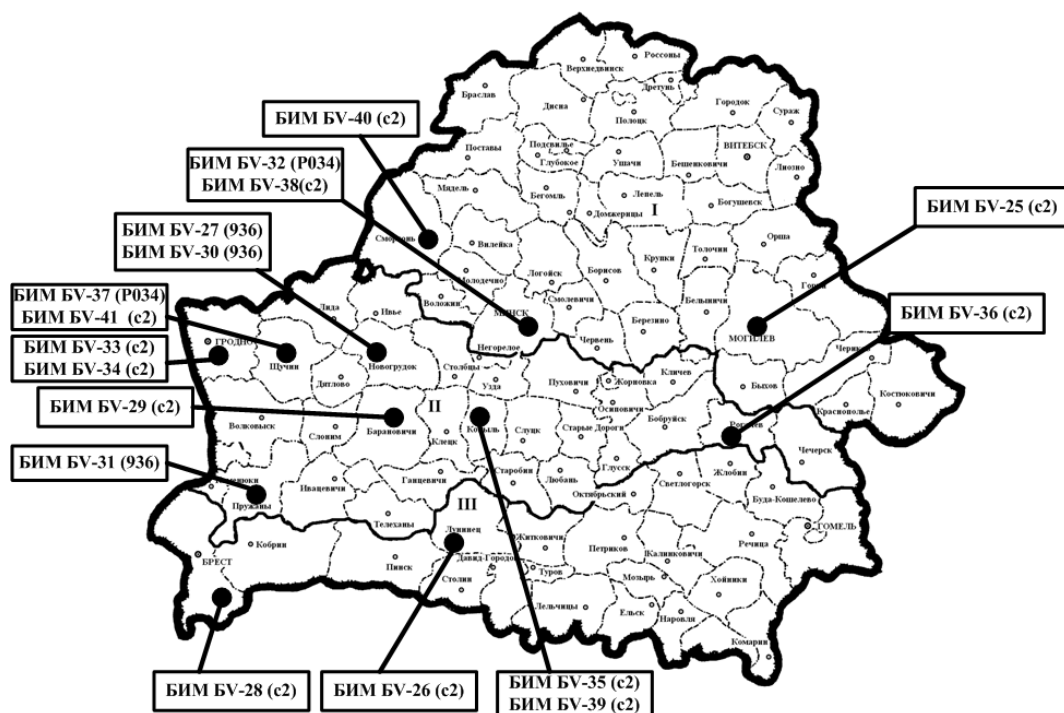


Рис. 3. Географическое распространение вирулентных лактофагов в Республике Беларусь

Данные по морфологии вирионов и размерам ампликонов уникальных последовательностей ДНК позволяют констатировать, что состав группы лактофагов, наиболее широко представленных в кисломолочных продуктах производства Республики Беларусь, имеет свои особенности: в нем очевидно преобладание фагов с удлинённой головкой (с2) и достаточно высоко относительное содержание фагов с короткими отростками (Р034). Согласно литературным данным [1, 6], фаголизис на производстве в большинстве случаев вызывают фаги с изометрической головкой, принадлежащие к виду 936 – они составляют обычно до половины всех изолятов; четверть изолятов относится к виду с2 и оставшаяся четверть – к гетерогенному виду Р335, чьи представители характеризуются маленькой изометрической головкой и могут быть как вирулентными, так и умеренными; фаги семейства *Podoviridae* обуславливают фаголизис редко.

Некоторые изоляты имеют широкое географическое распространение на территории Беларуси. В частности, фаг БИМ ВУ-29 распространен в Брестской и Минской областях, а фаг БИМ ВУ-27 обнаружен в Гродненской, Минской и Брестской областях. В то же время, обобщение данных позволяет сделать вывод о том, что большинство изолятов имеет более узкую географическую распространенность.

Заключение. Фаговый мониторинг является чрезвычайно важной составляющей контроля над процессами производства молочнокислых продуктов. Для идентификации видовой принадлежности фагов необходимо использо-

вать оба изученных признака. Использование ПЦР-анализа позволяет с большой точностью, достаточно экономично и в короткие сроки (4 ч) осуществлять детекцию и идентификацию бактериофагов.

Работа выполнена в рамках финансируемого задания ГППИ (2006–2010 гг.) «Новые биотехнологии».

Литература

1. Brussow, H. Phages of dairy bacteria / H. Brussow // *Annu. Rev. Microbiol.* – 2001. – Vol. 55. – P. 283–303.
2. Biodiversity of *Lactococcus lactis* bacteriophages in Polish dairy environment / A. K. Szczepanska [et al.] // *Acta Biochimica Polonica.* – 2007. – Vol. 54. – P. 151–158.
3. Species and type phages of lactococcal bacteriophages / A. W. Jarvis [et al.] // *Intervirology.* – 1991. – Vol. 32. – P. 2–9.
4. Fortier, L. Genome sequence and global gene expression of Q54, a new phage species linking the 936 and c2 phage species of *Lactococcus lactis* / L. Fortier, A. Bransi, S. Moineau // *Journal of Bacteriology.* – 2000. – Vol. 188, № 17. – P. 6101–6114.
5. Labrie, S. Multiplex PCR for detection and identification of lactococcal bacteriophages. / S. Labrie, S. Moineau // *Applied and Environmental Microbiology.* – 2000. – Vol. 66, № 3. – P. 987–994.
6. Biodiversity and classification of lactococcal phages / H. Deveau [et al.] // *Applied and Environmental Microbiology.* – 2006. – Vol. 72. – P. 4338–4346.

РОЛЬ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ДЕГАЛОГЕНАЗ В ДЕГРАДАЦИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ

In the article the results of researches of microbial degradation chlorocontents aromatic xenobiotic ferment systems bacteria genus *Pseudomonas* are presented. Describe method determination of dehalogenase activity. The metabolites produced by selected strain during degradation 2-chlorophenol are identified by method HPLC-MS. The mechanism of degradation xenobiotic ferment systems bacteria genus *Pseudomonas* offered.

Введение. В окружающей среде в результате хозяйственной деятельности постоянно накапливаются ксенобиотики, которые представляют реальную и потенциальную опасность для человека и для биосферы в целом. Это различные пестициды, растворители и мономеры органического синтеза, красители и др. Многие из них являются галогенированными ароматическими соединениями. Наличие атомов галогенов обуславливает их высокую токсичность и устойчивость к деградации в окружающей среде. Основным фактором детоксикации ксенобиотиков в почве и воде является деятельность микроорганизмов, главным образом бактерий, и в частности тех, которые обладают ферментами, осуществляющими стадию дегалогенирования, – дегалогеназами. В литературе отмечена способность осуществлять дегалогенирование для многих родов основных почвенных бактерий: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Streptomyces*, *Arthrobacter* и др. [1–4]. У бактерий существуют разные механизмы дегалогенирования различных соединений. Чаще всего важные в промышленном отношении галогенированные органические соединения являются хлорпроизводными.

Известны три метаболических пути удаления атома хлора из ароматических соединений: 1) окислительное расщепление кольца, сопровождаемое либо нет стадией дегалогенирования; 2) дегалогенирование через гидроксильное – расщепление кольца может иметь место прежде, чем все хлорзаместители будут удалены, или ароматическое кольцо расщепляется после того, как все атомы галогена удалены; 3) восстановительное дегалогенирование – ароматическое кольцо атакуется после удаления атома галогена.

Бактерии рода *Pseudomonas* в течение ряда лет привлекают исследователей реальными перспективами использования в биотехнологических целях. Они обладают уникальной способностью осуществлять биотрансформацию различных природных и синтезированных соединений, а также выступать в качестве деструкторов галогенсодержащих ароматических ксенобиотиков.

Целью настоящей работы являлось создание метода определения активности дегалоген-

наз в клетках бактерий, а также выяснение возможных механизмов деградации хлорсодержащих ароматических ксенобиотиков бактериями рода *Pseudomonas*.

Материалы и методы. В работе использовали следующие реактивы: 2-хлорфенол, 3,4-хлорфенол, 2,4 хлорфенол («Реахим», РФ), диэтиловый эфир («Криохром», РФ), глюкозу (Fluka, Швейцария), метанол для ВЭЖХ (Merck, Германия). Симазин (2-хлор-4,6-бис(этиламино)-симм-триазин) был выделен из технического препарата экстракцией горячим ацетоном. Полученный таким образом симазин представлял собой белый мелкокристаллический порошок с $T_{пл} = 224–225^{\circ}\text{C}$.

В работе использовали штаммы микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* B-22, *Pseudomonas aeruginosa* PAO1, *Pseudomonas aurantica* B-162, отобранные из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ. Ранее нами была установлена способность штамма *P. aurantica* B-162 осуществлять деградацию симазина [5]. В работе [6] было продемонстрировано участие основного компонента монооксигеназной ферментной системы бактерий – цитохрома P450 в трансформации алифатических и алициклических соединений у штаммов *P. fluorescens* B-22, *P. aeruginosa* PAO1.

Бактерии выращивали в колбах Эрленмейера объемом 250 мл в 50 мл жидкой синтетической среды на основе солевого концентрата ММ9. В качестве источника углерода и энергетического субстрата использовали глюкозу (0,2%). Индукцию дегалогеназ вызывали внесением в питательную среду хлорсодержащего ароматического ксенобиотика (5 мг/л). Культивирование бактерий осуществляли при 30°C на установке Environmental Shaker-incubator ES-20 «BioSan» в условиях аэрации (200 мин⁻¹). Время выращивания варьировали в зависимости от используемого штамма и ко субстрата в соответствии с кинетикой роста бактерий. Для определения активностей дегалогеназ использовали клетки бактерий в экспоненциальной фазе роста. Клетки осаждали путем центрифугирования при 6000 мин⁻¹ в течении 15 мин, от ионов Cl⁻ отмывали трижды 0,85%-ным раствором KNO₃, дезинтеграцию проводили

на установке УЗДН 2Т при частоте 44 кГц в течение 60 с. Объем полученной суспензии разрушенных клеток доводили до 20 мл 0,85% раствором KNO_3 . В гомогенаты вносили галогенсодержащие ксенобиотики в количестве 0,05% от объема суспензии. Параллельно ставили эксперимент по неферментативному дегалогенированию анализируемых ксенобиотиков. Изменение концентрации ионов Cl^- определяли с помощью иономера И-160, оснащенного хлорселективным электродом. Для калибровки электрода готовили стандартные растворы KCl с концентрациями, моль/л: $1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-5}$. Регистрацию и обработку данных проводили с помощью программного обеспечения для иономера «И-160». Количественное определение белка в суспензии бактерий проводили по методу Варбурга и Христиана на спектрофотометре «Specord M40» [7].

Удельную активность дегалогеназ рассчитывали по формуле:

$$A = \Delta C / \Delta t \cdot C_6,$$

где A – удельная активность дегалогеназы, моль/мин·мг белка; ΔC – разность концентраций Cl^- , г ион/л; C_6 – концентрация белка, мг/мл; Δt – промежуток времени, мин.

Экстракцию интермедиатов и продуктов деградации анализируемых ксенобиотиков проводили равным объемом диэтилового эфира. Эфирный экстракт упаривали досуха, сухой остаток растворяли в 1 мл подвижной фазы и анализировали с помощью метода высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Исследование деградации ксенобиотиков ферментными системами бактерий проводили с использованием высокоэффективного жидкостного хромато-масс-спектрометра «Waters», оснащенного диодно-матричным детектором PDA 996 и масс-детектором «Micromass ZQ-2000» (ионизация – ESI) на колонке «BDS HYPERSIL C 18» длиной 250 мм и диаметром 4,6 мм, размер частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали метанол. Скорость элюирования – 0,7 мл/мин. Объем анализируемой пробы – 25 мкл.

Регистрацию масс-спектров осуществляли в режиме отрицательных и положительных ионов. Параметры масс-спектрометрии были следующими: напряжение на капилляре – 3 кВ, напряжение на конусе – 25 В, напряжение на экстракторе – 1 В, температура десольватации – 130°C, общий расход инертного газа – 400 л/ч, расход газа на конусе – 150 л/ч.

Результаты и их обсуждение. Как известно из литературных источников, первой стадией трансформации или деградации галогенсодержащих ароматических соединений является их дегалогенирование [4]. В связи с этим на первом этапе настоящей работы был разработан

метод определения дегалогеназной активности бактерий рода *Pseudomonas*.

В качестве модельных соединений использовали 2-хлорфенол, 3,4-хлорфенол, 2,4-хлорфенол, симазин. Выбор этих соединений обусловлен тем, что, во-первых, они являются структурными элементами многих ксенобиотиков; во-вторых, в литературе отсутствуют данные о зависимости активности дегалогеназ от типа замещения галогена. Кривые бактериального дегалогенирования анализируемых хлорфенолов представлены на рис. 1.

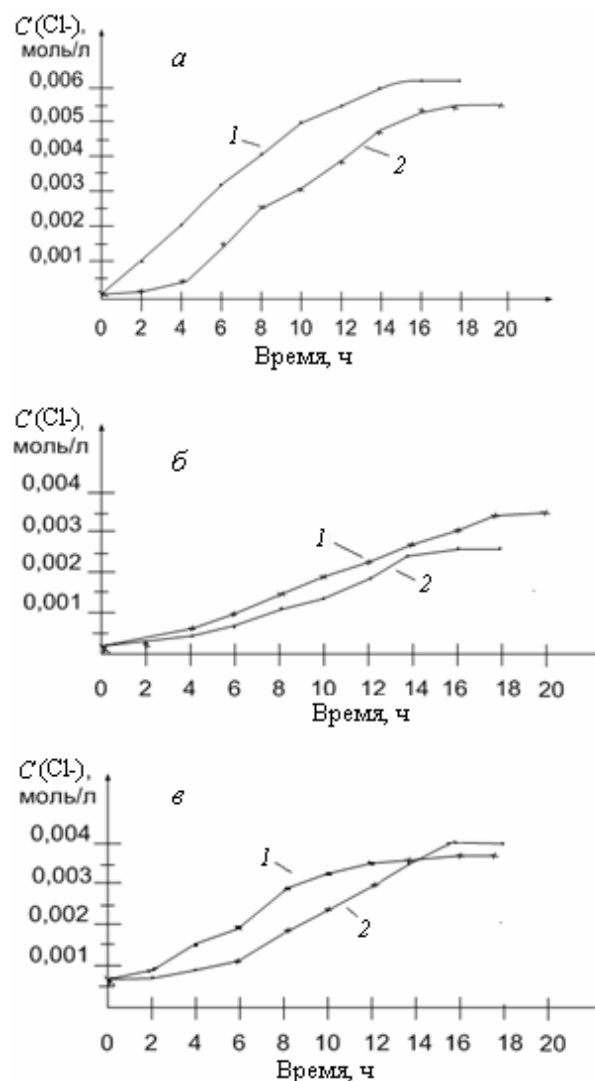


Рис. 1. Кинетические кривые дегалогенирования: 2-хлорфенола (а), 3,4-дихлорфенола (б),

2,4-дихлорфенола ферментными системами (в):
1 – *P. fluorescens* B-22; 2 – *P. aeruginosa* PAO1

Из рис. 1 видно, что скорость дегалогенирования зависит от структуры субстрата и более высокая для монохлорфенола. По мере увеличения числа атомов хлора в молекуле субстрата эффективность ферментативного дегалогенирования снижается, что обусловлено стерическими затруднениями. Для всех хлорфенолов

характерна более высокая скорость дегалогенирования ферментными системами штамма *P. fluorescens B-22*.

На рис. 2 представлена кривая дегалогенирования симазина ферментными системами штамма *P. aurantica B-162*.

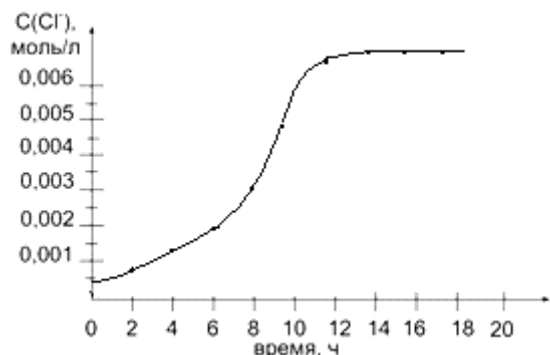


Рис. 2. Кинетическая кривая дегалогенирования симазина ферментными системами штамма *P. aurantica B-162*

В таблице представлены значения удельных активностей дегалогеназ, рассчитанные в точке на кинетической кривой, соответствующей максимальной скорости дегалогенирования. Анализ приведенных данных показывает, что

все исследуемые штаммы обладают дегалогенной активностью, более высокая активность отмечена у дегалогеназ штамма *P. aurantica B-162*, выращенных в присутствии симазина. Мы склонны считать, что это связано со способностью этого штамма использовать симазин свободноживущими клетками в качестве ростового субстрата, в результате чего клетки должны синтезировать дополнительное количество этого фермента для трансформации в более гидрофильные соединения с последующим включением в свой метаболизм.

Отмечается более существенное изменение активностей дегалогеназ в пределах одного штамма, выращенного на разных косубстратах, например для *P. fluorescens B-22* дегалогенная активность при переходе от 2-хлорфенола к 3,4-хлорфенолу уменьшается примерно в 2 раза.

Следующим этапом работы явилось изучение возможных продуктов трансформации хлорфенолов штаммом *P. fluorescens B-22* с использованием метода ВЭЖХ-МС. На рис. 3 представлена хроматограмма продуктов трансформации 2-хлорфенола ферментными системами штамма *P. fluorescens B-22*.

Пик, обозначенный цифрой 1, является пиком трансформируемого вещества, а пики, обозначенные цифрами 2–4, соответствуют продуктам деградации.

Таблица

Удельная активность дегалогеназ А, $\times 10^{-2}$ моль/мин·мг белка

Штамм	2-Хлорфенол	3,4-Хлорфенол	2,4-Хлорфенол	Симазин
<i>P. fluorescens B-22</i>	1,14	0,52	0,93	—
<i>P. aeruginosa PAO1</i>	0,97	0,40	0,86	—
<i>P. aurantica B-162</i>	—	—	—	4,8

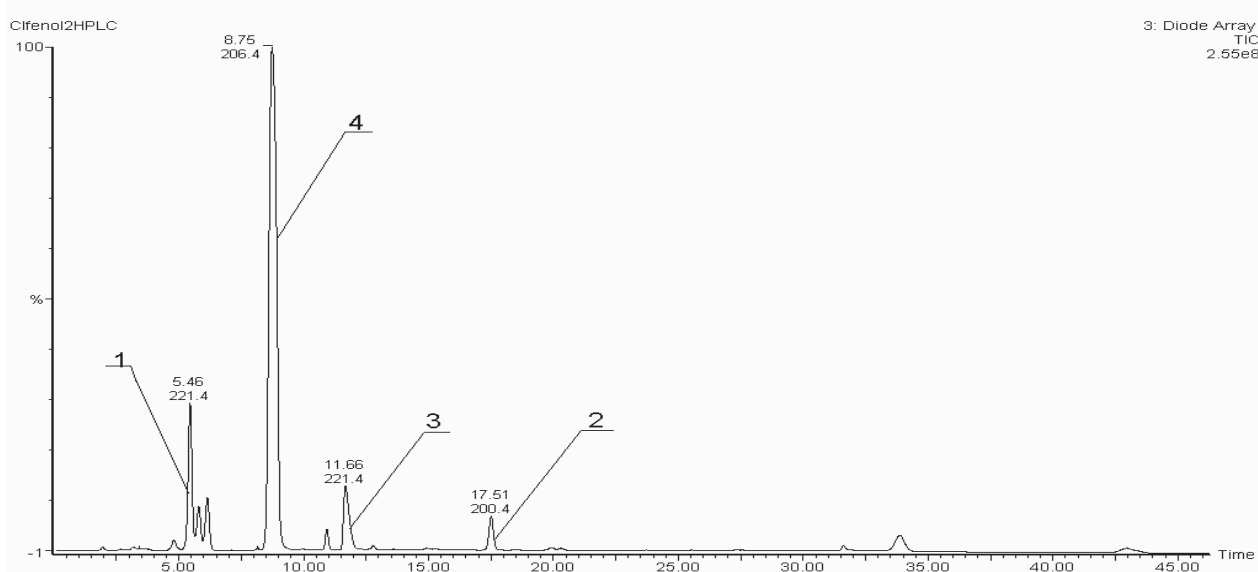


Рис. 3. Хроматограмма продуктов трансформации 2-хлорфенола ферментными системами штамма *P. fluorescens B-22*

В связи с тем что молекулярная масса 2-хлорфенола составляет 128 Da, его на хроматограммах идентифицировали в области отрицательных ионов по молекулярному иону $[M-H]^-$ с m/z 127,2 и в области положительных ионов – по иону $[M+H]^+$ с m/z 129,2. Анализ хроматомасс-спектров продуктов биodeградации всех анализируемых хлорфенолов в области отрицательных ионов показывает наличие пиков с m/z 144,03 и 137,23. Можно предположить, что они обусловлены депротонированными хлорпирокатехином и диенелактоном соответственно. Сигнал в области отрицательных ионов с m/z 110,08 соответствует пирокатехину. Для дополнительной идентификации были записаны электронные спектры анализируемых соединений, что позволило однозначно подтвердить идентифицированные структуры.

В области низких молекулярных масс наблюдается достаточно интенсивный сигнал с m/z 78,84, который является основным продуктом ферментативной реакции. Данное соединение можно отнести к двузарядному иону maleilacetate.

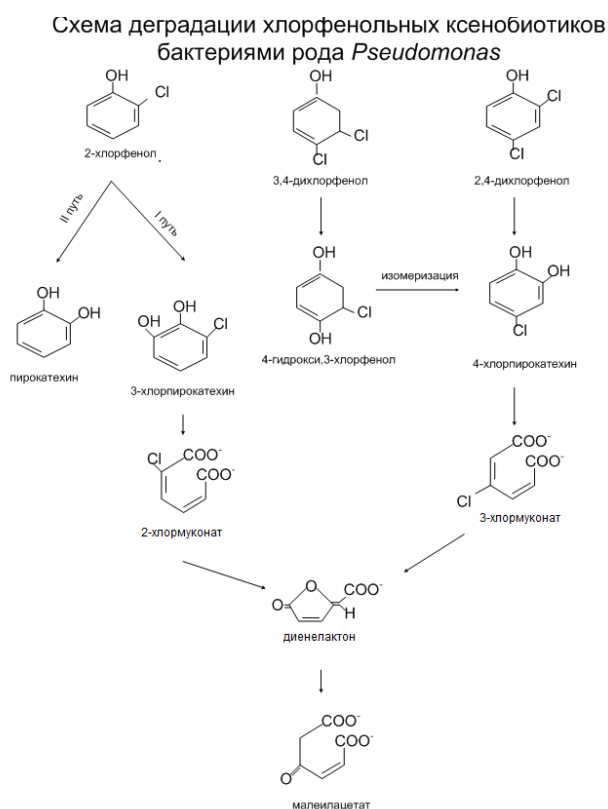


Рис. 4. Возможный механизм деградации хлорфенолов ферментными системами бактерий рода *Pseudomonas*

На основании полученных результатов и данных литературы [8] нами предложен возможный механизм деградации хлорфенолов (рис. 4) бактериями рода *Pseudomonas*.

Закключение. Разработан метод определения дегалогеназной активности в клетках бактерий рода *Pseudomonas*, идентифицированы продукты деградации и трансформации хлорфенольных соединений ферментными системами отобранных штаммов.

Обнаружен путь деградации монохлорфенола, не описанный в литературе, протекающий, вероятнее всего, с участием цитохрома P450 и включающий одновременное дегалогенирование и гидроксирование в орто-положение по отношению к 1-й гидроксильной группе 2-хлорфенола.

Литература

1. Haggbloom, M. M. Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction / M. M. Haggbloom, L. Y. Young // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1990. – V. 56. – P. 3255–3260.
2. Reineke, W. Microbial degradation of haloaromatics / W. Reineke, H.-J. Knackmuss // *Annual Review of Microbiology*. – 1988. – № 42. – P. 263–287.
3. Fetzner, S. Bacterial dehalogenase: Biochemistry, Genetics, and Biotechnological Applications / S. Fetzner // *Microbiol. Rev.* – 1994. – V. 58, № 4. – P. 641–685.
4. Fetzner, S. Bacterial dehalogenation / S. Fetzner // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 1998. – № 50. – P. 633–657.
5. Механизм деградации симазина бактериями рода *Pseudomonas* / О. С. Игнатовец [и др.] // *Доклады НАН Беларуси*. – 2006. – Т. 51, № 2. – С. 61–64.
6. Роль цитохром p-450-зависимых монооксигеназных ферментных систем в биodeградации ароматических галогенсодержащих ксенобиотиков / И. М. Бурак [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органич. в-в.* – 2003. – Вып. XI. – С. 118–121.
7. Практическая химия белка / под ред. А. Дарбре. – М.: Мир, 1989. – 345 с.
8. Solyanikova, I. P. Bacterial Degradation of Chlorophenols: Pathways, Biochemical, and Genetic Aspects / I. P. Solyanikova, L. A. Golovleva // *Journal of environmental science and health. Part B – Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. – 2004. – V. 39, № 3. – P. 333–351.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ БИОПЛЕНК БАКТЕРИЙ И ОЦЕНКА ИХ УСТОЙЧИВОСТИ К БИОЦИДАМ

The article is devoted to the problem of bacteria biofilms formation and methods of their studies. The objective of work is a viability of microorganisms' estimation under biocides action on biofilms in comparison with water media. The viability and activity of microorganisms were studied by reductase method. It has been shown that biocides decrease reductase activity of bacteria, cause cells association and their conversion in metabolic, but non-cultivable condition. The resistance of microorganisms to biocides increases in ten times when bacteria are in biofilms comparing with water media and depends on biocides type and concentration.

Введение. Предотвращение биоповреждений различных материалов является одной из актуальных экономических проблем, связанных с потерей, выходом из строя и сокращением срока службы материалов и оборудования, приводящим к техногенным катастрофам, а также загрязнению окружающей среды.

Основным способом борьбы с нежелательными микроорганизмами в настоящее время является использование химических биоцидных веществ. Существенный недостаток данного способа заключается в снижении эффективности действия биоцидных веществ с течением времени. Главная причина потери активности антисептиков связана с адаптацией микроорганизмов к часто используемым антимикробным веществам.

Повышение эффективности борьбы с нежелательной микрофлорой возможно только на основе изучения механизмов и закономерностей адаптации клеток, которые в настоящее время еще до конца не ясны.

Известно, что адаптация микроорганизмов может проявляться путем:

- возрастания резистентности микроорганизмов к воздействию фактору;
- изменения морфологических свойств клеток;
- увеличения ростовой активности микроорганизмов;
- сокращения длительности фазы задержки роста клеток;
- образования ассоциатов, агрегатов, биопленок и других структурированных форм микроорганизмов.

В борьбе за выживание в неблагоприятных условиях среды микроорганизмы могут выбирать индивидуальную или коллективную форму защиты, однако коллективный способ сохранения считается более предпочтительным. По современным представлениям 95–99% микроорганизмов в природе функционирует в составе сообществ.

Микроорганизмы постоянно обмениваются между собой информацией путем выделения в окружающую среду молекул, которые управляют их поведением. В неблагоприятных условиях одиночные клетки бактерий при концентрации выше 10^6 кл./см³ объединяются в псевдомногочелюточный организм, который ведет

себя, как одно целое. Это явление, открытое в 90-х гг. XX в. получило название Quorum sensing и представляет собой пример коллективной защиты и адаптации микроорганизмов.

Свойства клеток существенно меняются в зависимости от того, находятся они в свободном или иммобилизованном состоянии [1, 2].

Биопленки представляют собой пространственно и метаболически структурированные сообщества клеток, заключенные в межклеточный матрикс и расположенные на границе раздела фаз. В последнее время биопленкам микроорганизмов уделяется пристальное внимание [3].

Образование биопленок и биообрастаний является основной причиной биокоррозии, нарушения массо- и энергопереноса в процессах мембранной фильтрации, в сетях водо- и тепло-снабжения. Биообрастание также ухудшает органолептическое качество и безопасность воды. Представляет большой научный и практический интерес изучение закономерностей роста, развития и функционирования биопленок для предотвращения их образования.

Основная часть. Существуют определенные трудности в изучении микроорганизмов в составе биопленок, поскольку они ведут себя не как отдельные клетки, а как единое целое, и традиционно используемые методы культивирования микроорганизмов на питательном агаре не применимы. Это требует использования других методических подходов.

Цель работы – сравнение жизнеспособности бактерий в жидкой среде и в составе биопленок при воздействии биоцидных веществ.

В работе использовали чистые культуры микроорганизмов *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ. Суточные культуры бактерий разводили свежим питательным бульоном в 4 раза и выращивали при 37°C с аэрацией в течение 2 ч, после чего методом посева разведений на чашки с агаризованной питательной средой подсчитывали начальную концентрацию клеток.

Для учета растущих и метаболизирующих форм микроорганизмов использовали оптико-редуктазный метод анализа, описанный нами ранее [4].

Биопленки получали на обезжиренных покровных стеклах, помещенных в чашки Петри, а также в 96-луночном пластиковом планшете. В лунки планшета вносили по $0,4 \text{ см}^3$ физиологического раствора и $0,1 \text{ см}^3$ суточной бульонной культуры микроорганизмов ($5 \cdot 10^7 \text{ кл./см}^3$). Для покровных стекол объемы сред увеличивали в 20 раз при тех же соотношениях компонентов. Образцы инкубировали в термостате при 37°C в течение 3 сут, добавляя каждый день свежий ПБ.

Формирование биопленок на покровных стеклах наблюдали с помощью светового микроскопа «Биолам-2М», для чего стекла извлекали из чашки Петри на разных стадиях культивирования клеток, промывали физиологическим раствором или дистиллированной водой, фиксировали 95%-ным спиртом и окрашивали раствором генцианового фиолетового (ГФ). Содержание клеток в биопленке определяли по оптической плотности красителя генцианового фиолетового, связанного с клетками. Измерения проводили на длине волны 570 нм с помощью спектрофотометра СФ-16.

Жизнеспособность микроорганизмов оценивали по их ростовой и редуцтазной активности. Удельную скорость роста популяции микроорганизмов в питательном бульоне (ПБ), а также в присутствии биоцидных веществ определяли по изменению оптической плотности среды на длине волны 730 нм .

Редуцтазную активность клеток в контрольных пробах и в присутствии биоцидов оценивали методом редуцтазной пробы с $0,001\%$ -ным метиленовым синим (МС), измеряя скорость восстановления окисленной формы редокс-красителя на длине волны 660 нм .

Анализ ростовой и биохимической активности микроорганизмов проводили в планшетах, содержащих одинаковое количество клеток (10^7 кл./мл), но разные концентрации антисептиков. Образцы выдерживали в термостате при 37°C и периодически отбирали пробы для измерения оптической плотности на длинах волн 660 и 730 нм .

Влияние биоцидных веществ на биопленки микроорганизмов определяли по изменению времени обесцвечивания МС. Для этого в ячейки планшета добавляли по $0,2 \text{ см}^3$ питательного бульона с МС, биоцидного вещества в концентрациях $0,001$ – $0,1\%$ и культуру клеток в ПБ ($3 \cdot 10^7 \text{ кл./см}^3$). В контрольном образце вместо биоцида использовали $0,2 \text{ см}^3$ физиологического раствора.

В качестве антисептиков применяли препарат полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ), хлоргексидин биглюконат (ХГ), антибиотик ампициллин.

Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

На первом этапе исследования было изучено влияние антисептиков на ростовую и биохимическую активность клеток в жидкой питательной среде. Использование предложенного нами оптико-редуктазного метода анализа на двух длинах волн [4] позволило одновременно следить за изменением ростовой и метаболической активности клеток в присутствии биоцидного вещества (рис. 1, 2).

На рис. 1 приведена кинетика изменения оптической плотности D_{730} , характеризующая ростовую активность клеток *B. subtilis* в ПБ, в зависимости от концентрации ПГМГ. Изучение влияния концентрации ПГМГ на светорассеивание клеток *B. subtilis* показало (рис. 1), что $0,001\%$ ПГМГ уменьшал ростовую активность клеток на 30% по сравнению с контрольным образцом. Увеличение концентрации ПГМГ до $0,003\%$ приводило к дальнейшему падению ростовой и биохимической активности клеток. Сравнительный анализ изменений светорассеяния и редуцтазной активности клеток *B. subtilis* (рис. 1, 2) в присутствии биоцида ПГМГ свидетельствует о том, что микроорганизмы раньше теряют способность к размножению, чем лишаются окислительно-восстановительной активности. Это может указывать на то, что часть клеток микроорганизмов находится в некультивируемой, но метаболизирующей форме.

При увеличении концентрации биоцида наблюдался также быстрый рост светорассеивания среды, в то время как скорость размножения и метаболическая активность клеток уменьшались (рис. 1, 2). Данный результат указывает на то, что в процессе адаптации микроорганизмов к ПГМГ протекают процессы ассоциации клеток.

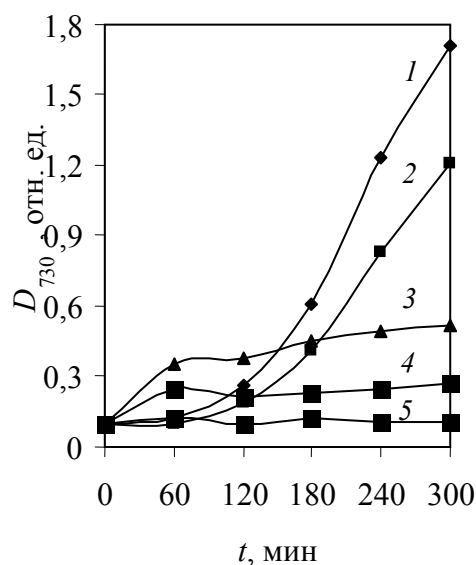


Рис. 1. Кинетика изменения оптической плотности D_{730} клеток *B. subtilis* от времени их культивирования в ПБ с ПГМГ, %: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,003; 4 – 0,009; 5 – 0,012

Это может рассматриваться как один из механизмов повышения устойчивости микроорганизмов в присутствии биоцидов.

Дальнейшее увеличение концентрации ПГМГ до 0,009% приводило к уменьшению светорассеяния ассоциированных форм, по-видимому, в результате агрегации и осаднения клеток. Бактерии *B. subtilis* теряли способность размножаться, сохраняя редуцтанную активность (рис. 2).

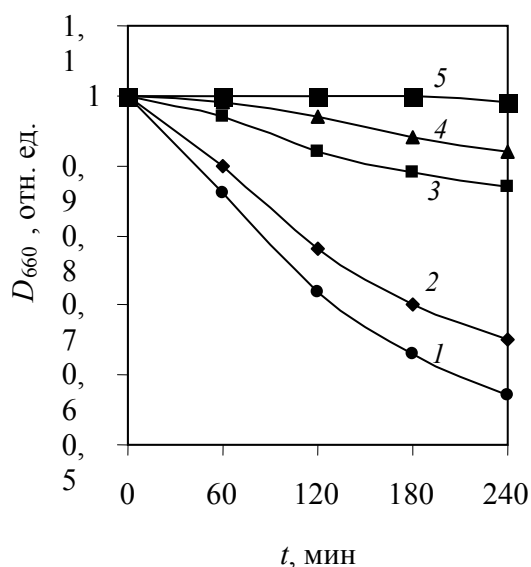


Рис. 2. Изменение оптической плотности D_{660} от времени культивирования клеток *B. subtilis* в ПБ с ПГМГ, %: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,003; 4 – 0,009; 5 – 0,012

Это может указывать на то, что объединение клеток носит активный характер и связано с жизнеспособными микроорганизмами. Процессы ассоциации клеток можно рассматривать как начальный этап образования биопленок в жидкой фазе.

При концентрациях ПГМГ выше 0,01% редуцтанная и ростовая активность микроорганизмов подавлялись и клетки теряли жизнеспособность (рис. 1, 2 (5)).

На втором этапе исследования было изучено влияние биоцидов на бактерии в составе биопленок. На рис. 3, 4 приведены зависимости относительного времени обесцвечивания красителя МС (t_o) бактериями от длительности культивирования клеток в присутствии биоцидов. Величину t_o определяли, как

$$t_o = \tau / \tau_i,$$

где τ – текущее время обесцвечивания МС клетками; τ_i – время восстановления МС суточной культурой ($i = 1$).

Приведенные зависимости отражают изменение редуцтанной активности клеток в процессе формирования биопленки. Как следует из

рис. 3, в контрольной биопленке время обесцвечивания МС на третьи сутки уменьшилось в 2 раза по сравнению с первыми сутками. Это может быть связано с ростом количества микроорганизмов с течением времени. Об этом также свидетельствует увеличение на 40% оптической плотности связанного с клетками красителя ГФ в параллельных экспериментах.

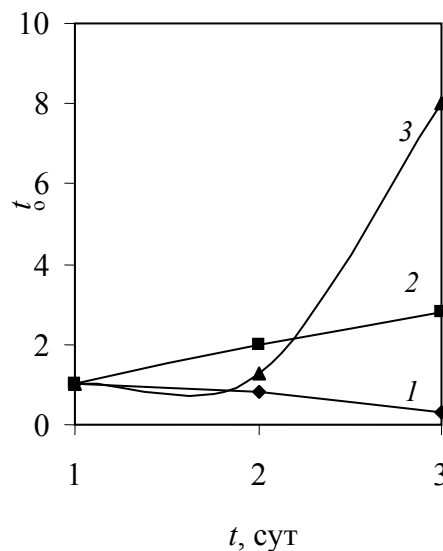


Рис. 3. Изменение относительного времени обесцвечивания красителя МС бактериями *E. coli* при формировании биопленок в присутствии биоцидов: 1 – контроль; 2 – хлоргексидин (0,01%); 3 – ампициллин (0,001%)

Известно, что процесс образования биопленок протекает в несколько этапов [1]. На первой стадии формируется слой адсорбированных молекул на твердой поверхности. На второй и третьей стадиях наблюдаются процессы обратимой и необратимой адгезии микроорганизмов к поверхности. Данные процессы реализуются в первые часы и сутки образования биопленки. Позже они сменяются стадией размножения клеток и формирования внутренней структуры биопленки.

В присутствии биоцидных веществ рост биопленок замедляется, о чем свидетельствует снижение оптической плотности связанного красителя ГФ и увеличение времени обесцвечивания МС в 3–8 раз по сравнению с контрольным образцом биопленки. Скорость образования биопленок зависела от вида и концентрации антисептика. Наибольшую активность против *E. coli* проявлял ампициллин.

На рис. 4 приведен сравнительный анализ изменения величины t_o для *B. subtilis* в ПБ и в биопленке в присутствии ПГМГ от длительности культивирования клеток.

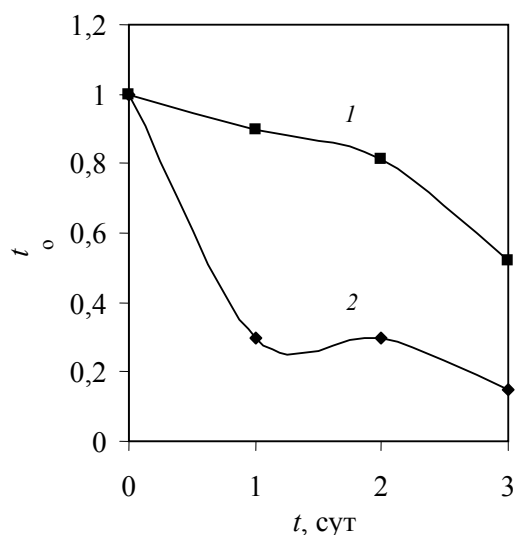


Рис. 4. Изменение относительного времени обесцвечивания красителя МС бактериями *B. subtilis* в ПБ и био пленке в присутствии 0,003% ПГМГ: 1 – ПБ; 2 – био пленка

Как видно из рис. 4 (1), активность *B. subtilis* в ПБ в присутствии ПГМГ медленно увеличивается в течение 2 сут по сравнению с начальным моментом времени. Это, видимо, связано с продолжающимся процессом размножения устойчивых форм клеток в присутствии биоцида. После 2 сут культивирования клеток наблюдалось более быстрое увеличение их редуктазной активности, что может быть связано с адаптацией микроорганизмов к анти-септику.

Редуктазная активность бактерий в составе 3-суточной био пленки (рис. 4 (2)) в присутствии ПГМГ была на порядок выше, чем у клеток в ПБ в начальный момент времени. Это указывает на повышение устойчивости микроорганизмов к биоциду в иммобилизованном состоянии. Изменение редуктазной активности бактерий *B. subtilis* в био пленке в присутствии ПГМГ носило нелинейный характер, что может быть обусловлено изменением активности самих клеток в структуре био пленки. В частно-

сти, указывается на существование клеточных кластеров с разной ростовой активностью – стайеров, спринтеров, микстов [5].

Закключение. В результате проведенной работы установлено, что при действии биоцидов ростовая и редуктазная активности клеток изменяются независимо. Проявление редуктазной активности в отсутствии роста клеток указывает на присутствие некультивируемых, но метаболизующих клеток. При умеренных концентрациях биоцидов протекают процессы ассоциации бактерий, которые могут рассматриваться как один из механизмов адаптации клеток и повышения их устойчивости к биоцидам.

Редуктазный метод анализа позволяет изучать биохимическую активность клеток, как в водной среде, так и в составе био пленок. В присутствии биоцидных веществ редуктазная активность микроорганизмов и скорость образования био пленок уменьшаются и зависят от типа биоцида и его концентрации. Биоцидная устойчивость бактерий в составе био пленок на порядок выше, чем для клеток в жидкой среде.

Литература

1. Био пленка – «город микробов» или аналог многоклеточного организма (обзор) / Ю. А. Николаев [и др.] // Микробиология. – 2007. – Т. 76. – № 2. – С. 149–163.
2. Юрин, В. М. Иммобилизованные клетки и ферменты: курс лекций / В. М. Юрин. – Минск: БГУ, 2006. – 133 с.
3. Тец, В. В. Эффективность действия антибиотиков на бактерии в био пленках / В. В. Тец, Н. В. Заславская // Микробиологический журнал. – 2005. – № 5. – С. 24–26.
4. Михейчик, Н. М. Анализ влияния ксенобиотиков на ростовую и биохимическую активность клеток бактерий / Н. М. Михейчик, А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 216–220.
5. Олескин, А. В. Сетевая структура в микробиологии / А. В. Олескин, Т. А. Кировская // Вестник РАН. – 2007. – Т. 77, № 2. – С. 139–148.

ИНДУКЦИЯ БИОСИНТЕЗА ВНЕКЛЕТОЧНОГО ФЕРМЕНТА ТИОЛОКСИДАЗА МИКРООРГАНИЗМАМИ

Paper is devoted to studying of an induction of a biosynthesis of an extracellular thioloxidase by mycelium strain *Trichoderma viride* F-84. Strain is isolated from the specimen of soil of the gas-distribution station polluted by mercaptans. The algorithm of the research of a biosynthesis of ferment is presented. The growth of this strain on synthetic and natural medium at superficial and deep-seated methods of cultivation is studied. In this article the profiles of elution of the proteins of cultural liquid, obtained at different methods of cultivations. It is positioned, that the extracellular thiol oxidase is inducible ferment. It is shown, that mercaptans act as an inductor of a biosynthesis of a thiol oxidase. By means of gel permeation chromatography molecular weight of an extracellular thiol oxidase of strain *Trichoderma viride* F-84 is determined.

Введение. В настоящее время все большее распространение получают биологически активные вещества микробного происхождения. Они находят применение в промышленных и сельскохозяйственных процессах, производстве продуктов бытовой химии и т. д. Это связано с высокой скоростью роста микроорганизмов, легкостью контроля условий культивирования и возможностью достичь высокого уровня биосинтеза целевых продуктов.

Одними из наиболее важных веществ биосинтеза являются внеклеточные ферменты, которые микроорганизмы выделяют в культуральную жидкость в процессе культивирования. С точки зрения технологического процесса в производстве наиболее целесообразно использовать продуценты внеклеточных ферментов, так как процесс выделения внутриклеточных ферментов значительно сложнее.

Все ферменты можно разделить на конститутивные и индуцибельные.

Индукцибельные ферменты синтезируются клетками только в ответ на присутствие в среде субстрата-индуктора. Он взаимодействует с репрессором, инактивирует его, в результате чего включается генетический аппарат клетки и начинается синтез соответствующего фермента. К индуцибельным относится большинство гидролитических ферментов, а также ферменты класса оксидоредуктаз, например нитратредуктазы (NADH или NADPH : нитрат оксидоредуктазы), катализирующие восстановление нитратов в нитриты [1]. Широко распространены такие ферменты у микроорганизмов, грибов, водорослей и высших растений.

Индукторами биосинтеза являются многие питательные вещества. Например, в качестве индуктора могут выступать меркаптаны.

Установлено, что окисление меркаптанов осуществляет внеклеточный фермент тиолоксидаза [2], однако в настоящее время в литературе отсутствуют данные о том, конститутивный это фермент или индуцибельный.

Фермент тиолоксидаза (оксидоредуктаза, КФ 1.8.3.2) является двухсубстратным фермен-

том, в качестве донора электронов и протонов выступают соединения с сульфгидрильной функциональной группой, а акцептором могут являться кислород и другие соединения, например NAD^+ (NADP^+) или цитохром [3].

Учитывая вышеизложенное, а также тот факт, что этилмеркаптан широко используется для одоризации природного газа и существует необходимость его деградации, целью настоящей работы явилось выявление особенностей биосинтеза внеклеточной тиолоксидазы мицелиальным грибом *Trichoderma viride* Ф-84, выделенным из образца почвы газораспределительной станции.

Основная часть. В работе использовали: агар-агар бактериологический, KH_2PO_4 , глюкозу, MgSO_4 , NaCl , H_3PO_4 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (все квалификации х. ч., ЗАО «Пять океанов», Беларусь), кумасси бриллиантовый голубой G-250 (Coomassie brilliant blue G-250) производства «Sigma» (США), пивное неохмеленное сусло (ОАО «Оливария», Беларусь), β -меркаптоэтанол производства «Aldrich» (США).

Синтетическая среда Ридер для культивирования мицелиального штамма: 20 см³ солевого концентрата Ридер (4×), 5 см³ глюкозы (20% об.) или 1,0 % об. глюкозы, 0,2% об. β -меркаптоэтанола и 25 см³ стерильной дистиллированной воды.

Для приготовления 1 дм³ солевого концентрата Ридер (4×) необходимо: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 12,0 г, MgSO_4 – 2,8 г, NaCl – 2,0 г, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 1,6 г, KH_2PO_4 – 4,0 г, K_2HPO_4 – 0,4 г, pH = 4,2–4,5, дистиллированной водой объем довели до 1 дм³.

Для первичного поиска продуцентов внеклеточной тиолоксидазы необходимо было установить наличие активности данного фермента у микроорганизмов. Для этого был использован полярографический метод, который позволяет и качественно, и количественно определить наличие фермента [2].

Проведенный скрининг коллекции микроорганизмов кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ, а также штаммов, выделенных

из образцов почвы, загрязненной меркаптанами, и водного затвора емкости хранения меркаптанов по продукции внеклеточного фермента – тиолоксидазы позволил выделить несколько штаммов, обладающих активностью [4]. Из этих штаммов для настоящего исследования был выбран штамм *T. viride* Ф-84 (рис. 1), выделенный из образца почвы газораспределительной станции, так как уровень биосинтеза тиолоксидазы этого штамма значительно превышал аналогичный показатель для других штаммов.



Рис. 1. Мицелиальный гриб *T. viride* Ф-84, выделенный из образца почвы газораспределительной станции

Алгоритм исследования индукции биосинтеза внеклеточной тиолоксидазы мицелиальным грибом *T. viride* Ф-84 представлен на рис. 2.

Молекулярная масса исследуемого внеклеточного фермента, определенная методом гель-фильтрации, равна 12 кДа. Гель-хроматографию осуществляли на колонке 1,2×91 см, заполненной гелем TOYOPEARL HW-55 (Toyosoda, Япония), уравновешенной 0,1 М Na-фосфатным буферным раствором (pH = 7,0). Культуральную жидкость центрифугировали 15 мин при 5600×g на CENTRIFUGE MPW-310 (Польша). На колонку вносили 1 см³ супернатанта и элюировали уравновешивающим буферным раствором со скоростью 0,21 см³/(мин×см²). Фракции собирали в коллекторе FRACTION COLLECTOR FCC 61 (Чехословакия) и измеряли их экстинкцию при 260 и 280 нм.

Для подбора оптимальной питательной среды проводили культивирование мицелиального гриба на разных питательных средах, анализировали изменение содержания белков во времени и определяли тиолоксидазную активность белков.

За единицу удельной тиолоксидазной активности принимали способность культуральной жидкости, содержащей 1 мг/см³ внеклеточного белка, определенного методом Бредфорда [5], превращать за 1 мин при температуре 25°C 1 мкмоль меркаптана в дисульфид.

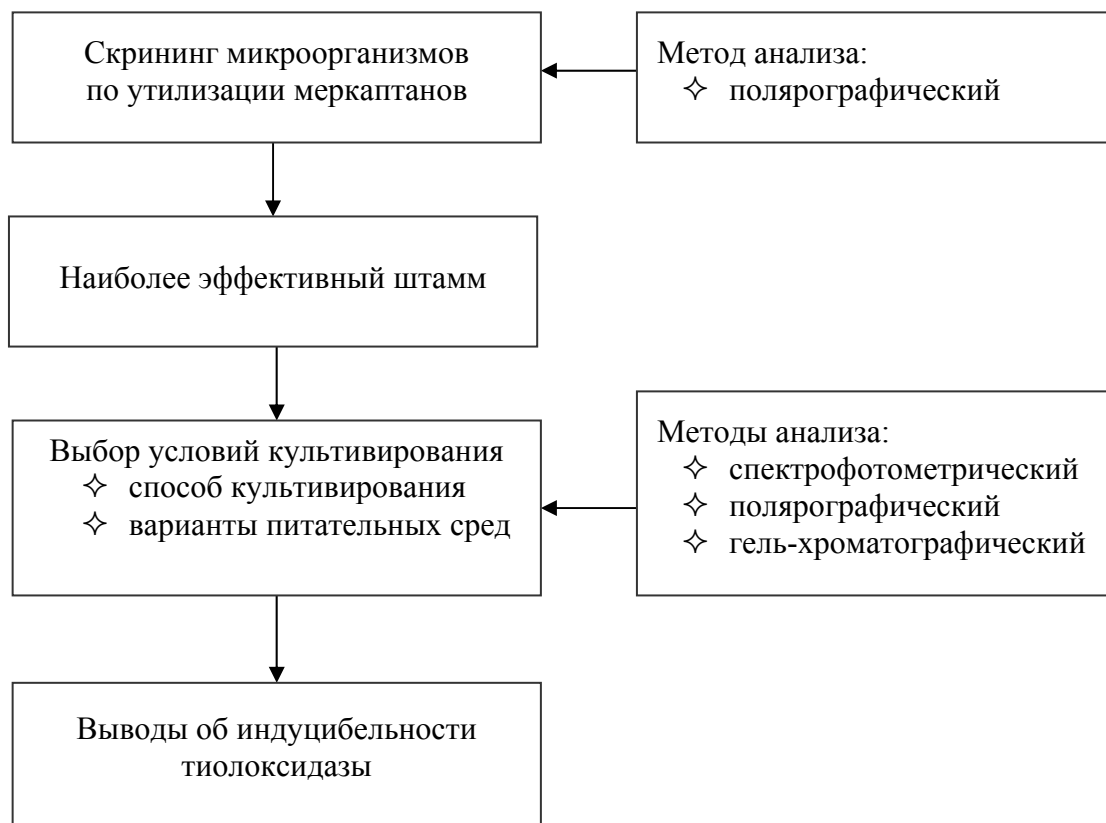


Рис. 2. Алгоритм исследования индукции биосинтеза внеклеточной тиолоксидазы

Мицелиальный гриб *T. viride* Ф-84 инкубировали в колбах Эрленмейера объемом 250 см³ с 50 см³ питательной среды Ридер поверхностным и глубинным способами при (30 ± 1)°С. Глубинное культивирование осуществляли на установке Environmental Shaker-Incubator ES-20 («BioSan», Латвия) со скоростью перемешивания 200 мин⁻¹.

При культивировании мицелиального гриба на синтетической среде с глюкозой не происходило накопление внеклеточных белков (рис. 3, а).

В случае культивирования на среде с β-меркаптоэтанолом наблюдали накопление в среде внеклеточных белков (рис. 3, б). С помощью полярографического метода установили, что внеклеточная тиолоксидаза локализована во втором хроматографическом пике.

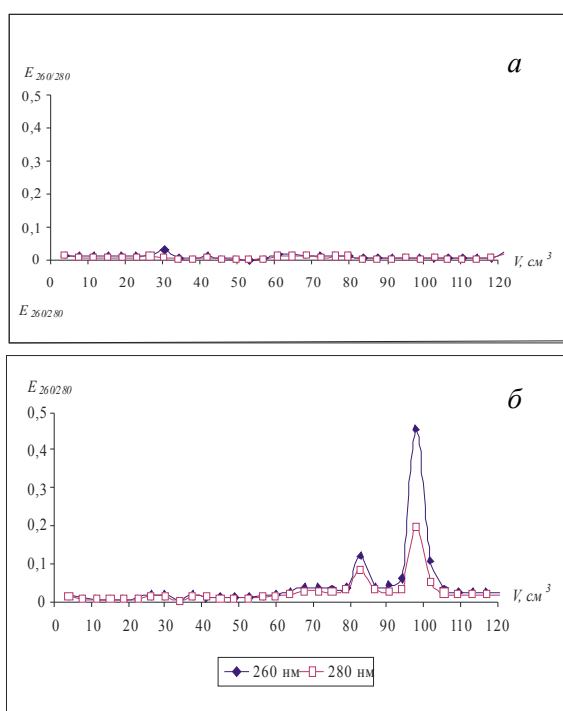


Рис. 3. Профили элюирования белков культуральной жидкости мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 (глубинный способ культивирования, синтетическая питательная среда с глюкозой (а), с β-меркаптоэтанолом и глюкозой (б))

Так как на синтетических средах, как правило, выход ферментов невысокий, проводили аналогичные исследования биосинтеза внеклеточного фермента с применением натуральной питательной среды на основе неохмеленного пивного сусла.

На натуральной питательной среде при глубинном способе культивирования также наблюдали биосинтез внеклеточной тиолоксидазы (рис. 4, б) в присутствии β-меркаптоэтанолом, без индуктора биосинтез фермента не происходил (рис. 4, а).

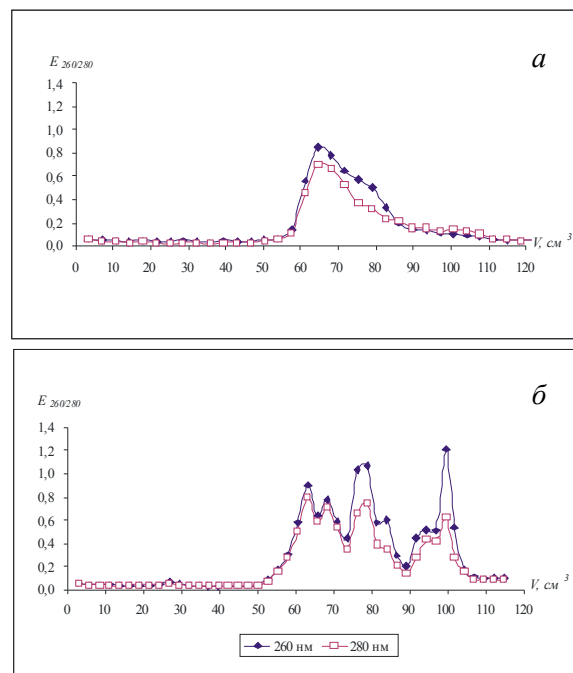


Рис. 4. Профили элюирования белков культуральной жидкости мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 (глубинный способ культивирования, натуральная питательная среда без меркаптана (а), с меркаптаном (б))

При выращивании мицелиального гриба на натуральной питательной среде при поверхностном способе культивирования β-меркаптоэтанол также проявлял свойства индуктора (рис. 5).

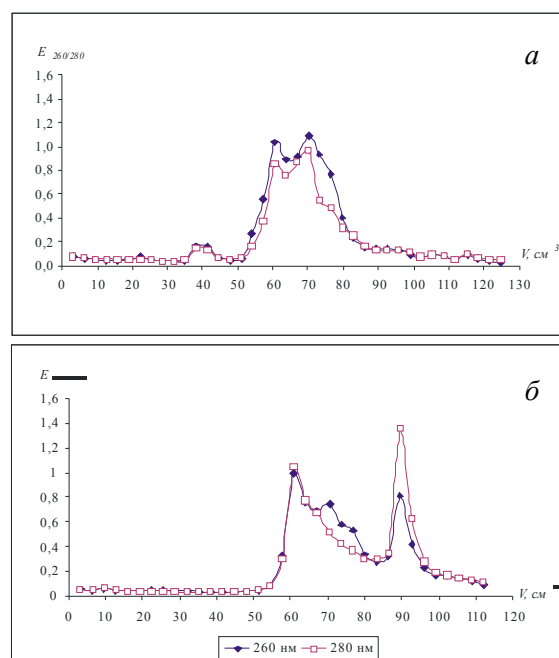


Рис. 5. Профили элюирования белков культуральной жидкости мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 (поверхностный способ культивирования, натуральная питательная среда без меркаптана (а), с меркаптаном (б))

Сравние хроматограмм рис. 4 и 5 показало, что при отсутствии индуктора (меркаптана) и при поверхностном, и при глубинном способах культивирования на натуральных питательных средах биосинтез внеклеточной тиолоксидазы не происходил.

На основе отобранного штамма-продуцента внеклеточной тиолоксидазы был создан ферментный препарат, который может быть эффективно использован для дезодорации поверхностей из различных материалов.

Заключение. Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Внеклеточная тиолоксидаза мицеллиального штамма *Trichoderma viride* Ф-84 является индуцибельным ферментом.

2. Индуктором биосинтеза внеклеточной тиолоксидазы являются меркаптаны (β -меркаптоэтанол).

3. Молекулярная масса внеклеточной тиолоксидазы мицеллиального штамма *Trichoderma viride* Ф-84 равна 12 кДа.

Литература

1. Диксон, М. Ферменты: в 3 т. / М. Диксон, Э. Уэбб. – М.: Мир, 1982. – Т. 2. – 515 с.

2. Скрининг тиолоксиляющих микроорганизмов / В. Н. Леонтьев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 184–186.

3. Диксон, М. Ферменты: в 3 т. / М. Диксон, Э. Уэбб. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 392 с.

4. Ферментативная дезодорация меркаптанов / В. Н. Леонтьев [и др.] // ВэйстТэк-2007: доклады 5-го междунар. конгресса по управлению отходами и природными технологиями, М., 29 мая – 1 июня 2007 г. / СИБИКО; редкол.: Н. Ф. Абрамов [и др.]. – М., 2007. – С. 333–334.

5. Практикум по биохимии: учеб. пособие / под ред. С. Е. Северина, Г. А. Соловьевой. – 2-е изд. – М.: МГУ, 1989. – 509 с.

Е. В. Феськова, аспирант; В. Н. Леонтьев, доцент;
В. В. Титок, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
И. В. Лайковская, мл. науч. сотрудник; И. М. Жарский, профессор

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ СЕКОИЗОЛАРИЦИРЕЗИНОЛА ДИГЛЮКОЗИДА ИЗ СЕМЯН ЛЬНА МАСЛИЧНОГО

Flaxseed of 2006 year's harvest Gold Flax from the collection of the Institute of Genetics and Cytology of National Academy of Sciences of Belarus and commercial dietary supplement based on lignans from flaxseed: High lignan flaxseed oil (Canada), Flax lignan (Canada), Enriched flax oil (USA) were researched. For quantitative determination of SDG in flaxseed and in the dietary supplement using high pressure liquid chromatography-mass spectrometry a new mobile phase acetonitril : water (0,1% formic acid) was used. The approaches for obtaining a SDG-rich fraction from flaxseed were worked through. During the research the content of SDG in the dietary supplement and in flaxseed hulls which were obtained using two different approaches was determined.

Введение. Секоизоларицирезинола диглюкозид (SDG), или диглюкозид 2,3-бис(3-метокси-4-гидроксифенил)бутан-1,4-диола (рис. 1), был идентифицирован в семенах льна в 1956 г. [1]. Молекулярная брутто-формула – $C_{32}H_{46}O_{16}$, молекулярная масса – 686,71.

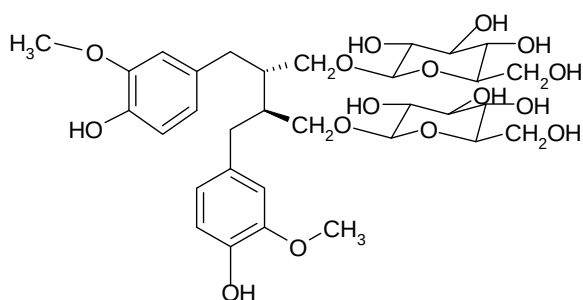


Рис. 1. Структура
секоизоларицирезинола диглюкозида

SDG является основным биологически активным лигнаном семян льна масличного. Льняное семя содержит наибольшее количество SDG по сравнению со всеми зерновыми, бобовыми, овощами и фруктами [2]. Содержание SDG в пределах одного сорта зависит от места произрастания и условий выращивания, и его концентрация в семенах льна масличного разных сортов может варьироваться от 1 до 2,6% [3, 4]. SDG обладает широким спектром биологической активности включающим антиоксидантную, антиаллергенную, противоопухолевую и противовирусную. В последнее время возрос интерес как к SDG, так и к другим лигнанам из-за возможного их применения в фармакологии и диетическом питании [5]. Кроме SDG в семенах льна масличного содержатся такие лигнаны, как матаирезинол, секоизоларицирезинол, ларицирезинол, изолатицирезинол и пинорезинол, но их количество по сравнению с SDG в десятки и сотни раз меньше [6]. Благодаря высокому содержанию SDG семена льна

масличного могут быть использованы в качестве сырья для получения препаратов с профилактическими и лечебными свойствами.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу SDG-содержащих фитопрепаратов разных производителей и разработке подходов получения обогащенных SDG фракций семян льна масличного отечественной селекции.

Основная часть. Объектом исследования были семена льна масличного сорта Gold Flax урожая 2006 г. коллекции Института генетики и цитологии НАН Беларуси, а также коммерческие фитопрепараты на основе лигнанов из семян льна масличного, имеющие торговые названия High lignan flaxseed oil (желатиновые капсулы с маслом, обогащенным лигнанами, Канада), Flax lignan (капсулы с измельченными оболочками семян льна масличного, обогащенными лигнанами, Канада), Enriched flax oil (масло, обогащенное лигнанами, США).

Для определения удельного содержания SDG в семенах льна масличного были разработаны методики его выделения, а также идентификации и анализа с помощью хроматомасс-спектрометрии. Известно, что основная масса лигнанов локализована в оболочках семян [7, 8], поэтому первой стадией выделения SDG из семян льна масличного является получение обогащенных оболочками фракций. Для выделения SDG использовали метод последовательных щелочного гидролиза обезжиренных оболочек семян льна и экстракции смесью этиловый спирт : 1,4-диоксан (1 : 1). Анализ экстрактов проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии на приборе фирмы «Waters», оснащенный диодноматричным детектором PDA 996 и масс-детектором «Micromass ZQ-2000» на колонке «HYPERASIL C 18» длиной 250 мм и диаметром 4,6 мм. В предыдущих работах в качестве подвижной фазы использовали 5%-ный ацетонитрил в фосфатном буфере pH 2,8 (раствор А) и

ацетонитрил (раствор В) в соотношении А : В: 0 мин – 100 : 0; 30 мин – 70 : 30 и 60 мин – 30 : 70 при скорости элюирования 1 мл/мин [9]. В настоящей работе была использована новая подвижная фаза: ацетонитрил (раствор С) и вода с содержанием муравьиной кислоты 0,1% (раствор D) в соотношении С : D: 0 – 30 : 70, 30 мин – 70 : 30, 55 мин – 100 : 0 при скорости элюирования 1 мл/мин [10].

На рис. 2 представлен масс-спектр, зарегистрированный в области положительных ионов

и полученный с использованием новой подвижной фазы. Типичные хроматограммы, полученные с использованием старой и новой подвижных фаз, представлены на рис. 3.

На рис. 2 ион с $m/z = 137,4$ является бензильным фрагментом SDG, ион с $m/z = 363,8$ является молекулярным ионом секоизоларичезинола, т. е. SDG за вычетом двух молекул глюкозы. Также в масс-спектре идентифицировали молекулярный ион SDG с $m/z = 687,8$.

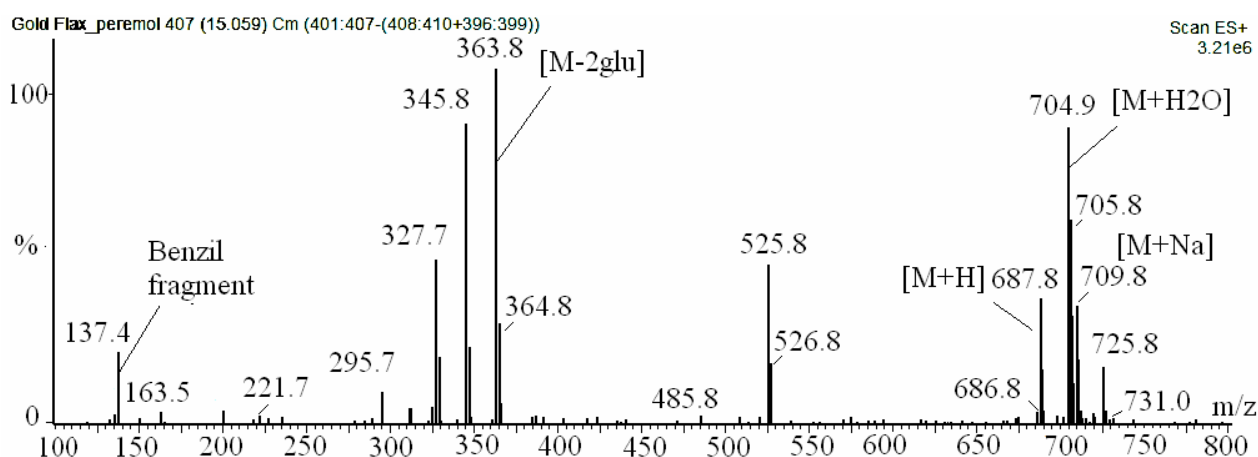


Рис. 2. Масс-спектр SDG, зарегистрированный в области положительных ионов, полученный с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрил : вода (0,1% муравьиной кислоты)

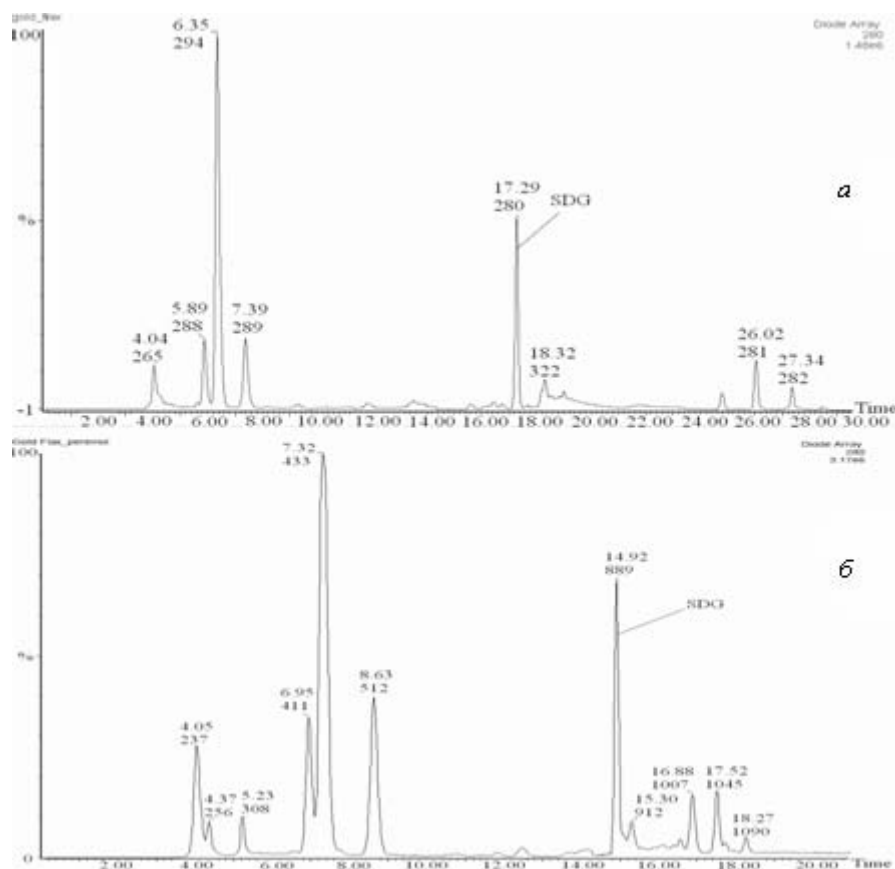


Рис. 3. Хроматограммы SDG, полученные с использованием старой (а) и новой (б) подвижных фаз

Как видно из рис. 3, хроматограммы SDG, полученные на разных подвижных фазах, различаются полным временем хроматографирования и эффективностью разделения компонентов смеси. Поэтому для дальнейших исследований использовали в качестве подвижной фазы смесь ацетонитрил : вода (0,1% муравьиной кислоты).

По аналогичной методике были проанализированы коммерческие фитопрепараты. Содержание SDG в этих препаратах представлено в таблице.

Таблица

**Содержание SDG
в коммерческих фитопрепаратах**

Название фитопрепарата	Содержание SDG, мг, на одну капсулу
High lignan flaxseed oil	0,13
Flax lignan	24,8
Enriched flax oil	0,018 *

* Содержание SDG, мг на 1 г фитопрепарата.

Как видно из таблицы, наибольшее содержание SDG обнаружилось в препарате Flax lignan, который представляет собой капсулы с измельченными оболочками семян льна масличного. Именно в такой форме планируется выпускать отечественную биологически активную добавку на основе SDG из семян льна масличного.

Для получения обогащенных SDG фракций были использованы два подхода. Первый заключался в грубом измельчении семян с помощью мельницы с последующим отделением фракции оболочек с использованием сит. Второй подход заключался в предварительном проращивании семян, отделении оболочек от семядолей и дальнейшем измельчении оболочек.

Из полученных двумя разными способами фракций оболочек семян льна масличного выделяли SDG и определяли его удельное содержание. Предварительно пророщенные семена содержали в 1,6 раза больше SDG, чем размолотые на мельнице (16,61 и 10,35 мг/г соответственно). Этот результат можно объяснить тем, что при предварительном проращивании семян удается получить более чистую фракцию оболочек семян.

Заключение. Таким образом проведенные исследования позволили определить содержание SDG в фитопрепаратах на основе лигнанов разных производителей, а также подобрать наиболее приемлемые подходы для получения фракций семян льна масличного, обогащенных SDG.

Литература

1. Bakke, J. E. A new diglucoside from flaxseed / J. E. Bakke, H. J. Klosterman // Proc. North Dakota Acad. Sci. – 1956. – № 10. – P. 18–22.
2. Zhang, W. Microwave-assisted extraction of secoisolariciresinol diglucoside from flaxseed hull / W. Zhang, S. Y. Xu // J. Sci. Food Agric. – 2007. – № 87. – P. 1455–1462.
3. Ward, R. S. Recent advances in the chemistry of lignans / R. S. Ward // Stud. Nat. Products Chem. – 2000. – № 24. – P. 739.
4. Antitumorigenic effect of a mammalian lignan precursor from flaxseed / L. U. Thompson [et al.] // Nutrition and cancer. – 1996. – № 26. – P. 159–165.
5. Willfor, S. M. Chromatographic analysis of lignans / S. M. Willfor, A. I. Smeds, B. R. Holmbom // J. Chromatogr. A. – 2006. – № 1112. – P. 64–77.
6. Identification and stereochemical characterization of lignans in flaxseed and pumpkin seeds / T. Silica [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2003. – № 51. – P. 1181–1188.
7. Oomah, B. D. Dehulling characteristics of flaxseed / B. D. Oomah, G. Mazza, E. O. Kenashuk // Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie. – 1996. – № 29. – P. 245–250.
8. A dry mechanical method for concentrating the lignan secoisolariciresinol diglucoside in flaxseed / B. Madhusudhan [et al.] // Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie. – 2000. – № 33. – P. 268–275.
9. HPLC Method for Analysis of Secoisolariciresinol Diglucoside in Flaxseeds / P. Johnsson [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2000. – № 48. – P. 5216.
10. Schimdt, T. J. A combined HPLC-UV and HPLC-MS method for the identification of lignans and its application to the lignans of *Linum usitatissimum* L. and *L. bienne* Mill / T. J. Schmidt [et al.] // Phytochem – Anal. – 2006. – № 17. – P. 299–311.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА АДАПТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МИКРООРГАНИЗМОВ

The article is devoted to the analysis of adaptation properties of microorganisms influenced by antimicrobial substances. The aim of work is searching for comfortable methods of adaptation study and estimation of adaptive properties of microorganisms in population. In the result of fulfilled research it was shown that the classical methods of microorganisms cultivating in agar media are useful for estimation of time, velocity adaptation, appearing of stable forms, but these methods can't analyze uncultivable cells. It is necessary to develop instrumental express methods for studying of microorganisms adaptation to biocides.

Введение. Проблема биодеструкции микроорганизмами материалов, оборудования, конструкций и других технических изделий является одной из актуальных в настоящее время. Только учтенные потери от биоповреждений составляют 5–7% стоимости мировой промышленной продукции, и они имеют тенденцию к росту.

Одним из способов борьбы с микроорганизмами является использование антимикробных веществ, обладающих бактериостатическим и бактерицидным действием. В настоящее время выпускается большой ассортимент различных антисептических веществ, перечень которых постоянно увеличивается.

Химический способ защиты объектов от биодеструкции сталкивается с проблемой быстрой адаптации микроорганизмов к биоцидным веществам.

Как известно, адаптация является процессом приспособления организмов к неблагоприятным факторам окружающей среды с целью сохранения жизнеспособности и оптимального развития в данных условиях и рассматривается как универсальное общебиологическое явление, присущее и макро-, и микроорганизмам.

В основе адаптации организмов лежат процессы регуляции гомеостаза, характеризующие способность поддерживать постоянство своей внутренней среды для оптимальной жизнедеятельности. Адаптация проявляется на разных уровнях организации живых организмов: генетическом, биохимическом, физиологическом, популяционном, биоценозном.

Разнообразие и совершенство адаптационных механизмов позволило организмам заселить различные экологические ниши с мало-пригодными для существования природными условиями [1].

Благодаря адаптации микроорганизмов к различным загрязнителям в природе осуществляются процессы самоочистки окружающей среды от вредных отходов деятельности человека.

С другой стороны, адаптация микроорганизмов к антимикробным веществам, используемым человеком для борьбы с нежелательной микрофлорой, наносит большой вред в промышленности, медицине и других сферах. По-

вышение резистентности микроорганизмов делает неэффективными используемые лекарственные препараты и защитные антимикробные средства. Это приводит к ускорению процессов биодеструкции материалов, изделий, нарушению здоровья человека и вызывает необходимость постоянного поиска новых антисептических средств и повышения их эффективности.

Основная часть. Цель данной работы – оценка методов культивирования клеток в агаре для изучения адаптационных свойств микроорганизмов.

В работе использовали чистые культуры клеток микроорганизмов *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ. Суточные культуры исследуемых бактерий разводили свежим питательным бульоном в 4 раза и выращивали при 30°C с аэрацией в течение 2 ч, после чего методом посева разведений на чашки с агаризованной питательной средой подсчитывали начальную концентрацию клеток [2].

Для получения адаптированных клеток применяли методы культивирования микроорганизмов в жидких и агаризованных средах в присутствии антисептиков. В суспензию клеток ($C = 10^6$ кл./мл) микроорганизмов в питательном бульоне вносили антимикробные вещества в диапазоне концентраций 0,0001–0,1%, помещали в термостат при 30°C и культивировали в течение 3 сут. Каждые сутки отбирали образцы и высевали их на ПА для определения количества выживших клеток.

При выращивании микроорганизмов на агаризованных средах с антисептиками проводили последовательный пересев колоний клеток, появившихся на питательном агаре (ПА) с биоцидными веществами умеренной концентрации, на среды с возрастающей концентрацией антисептика. Для этого готовили чашки Петри с плотной агаризованной средой с содержанием биоцидов 0,0001–0,1% и контрольные чашки без биоцидов. В каждую чашку вносили по 0,1 мл суспензии микроорганизмов с содержанием клеток 10^2 – 10^3 кл./мл и культивировали в термостате при 30°C в течение 3 сут, а затем подсчитывали количество выросших колоний клеток, устойчивых к биоцидам.

Для получения вторичной и последующих культур клеток из чашек Петри, на которых был отмечен рост микроорганизмов, отбирали отдельные колонии клеток, вносили их в физиологический раствор, выравнивали концентрации по оптической плотности и высевали разведения на чашки с ПА, содержащими такие же и возрастающие концентрации биоцидов.

Полученные на разных стадиях пересевов клетки использовали для оценки чувствительности и устойчивости микроорганизмов к биоцидным веществам. Эти измерения проводили с помощью метода диффузии веществ в агар [3]. На поверхность застывшего ПА наносили по 0,1 мл суспензии тест-культуры микроорганизмов в концентрации 10^7 кл./мл и равномерно распределяли с помощью стерильного шпателя по поверхности агара. Затем укладывали стерильные диски фильтровальной бумаги (диаметром 8 мм), пропитанные в растворах биоцидов в диапазоне концентраций 0,01–1%. Чашки помещали в термостат при температуре $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ на 24 ч. После инкубирования измеряли диаметры зон задержки роста клеток вокруг дисков.

При оценке чувствительности и устойчивости клеток микроорганизмов к биоцидам использовали также метод реплик [2]. Выросшие колонии клеток переносили с чашек без биоцидов на питательный агар с возрастающим содержанием антисептика. Определяли предельные концентрации, при которых не наблюдалось образование видимых колоний клеток.

В качестве антисептиков применяли препараты полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ), хлоргексидин биглюконат (ХГ).

Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

На рис. 1 приведена гистограмма изменения количества выживших клеток бактерий *B. subtilis* от длительности культивирования в жидкой питательной среде с биоцидом ПГМГ. Как видно из рис. 1, с увеличением времени культивирования клеток отмечается возрастание численности выживших форм микроорганизмов, что указывает на их адаптацию к антисептику.

Скорость адаптации клеток на популяционном уровне можно оценить по тангенсу угла наклона полученных зависимостей (рис. 1) по формуле

$$v = d(\log N) / dt,$$

где N – численность культивируемых микроорганизмов, устойчивых к биоциду.

В случае клеток *B. subtilis* скорость адаптации микроорганизмов составила в жидкой питательной среде $0,15 \text{ ч}^{-1}$, в агаре – $0,02 \text{ ч}^{-1}$ при концентрации ПГМГ 0,001%.

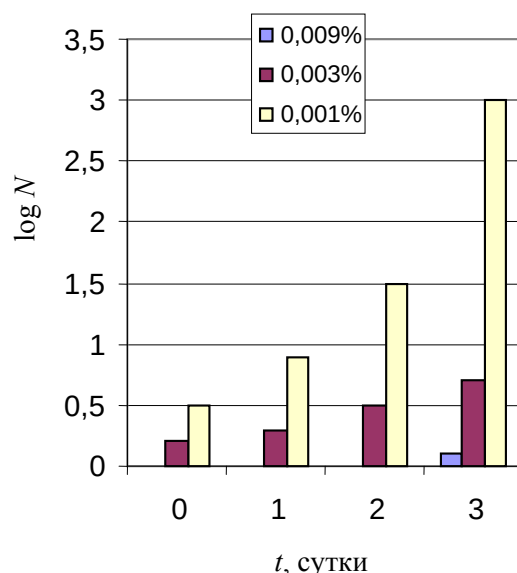


Рис. 1. Изменение логарифма численности клеток *B. subtilis* в питательном бульоне с различными концентрациями ПГМГ в зависимости от времени культивирования клеток

Как видно из рис. 1, длительность периода адаптации клеток к биоциду ПГМГ зависит от его содержания в среде. При увеличении концентрации биоцида ПГМГ до 0,009% наблюдается задержка роста численности популяции клеток (лаг-фаза) более чем на 2 сут до появления культивируемой формы микроорганизмов. Этот период задержки роста характеризует физиологический уровень адаптации клеток.

Как известно, жизнеспособность микроорганизмов при воздействии неблагоприятных факторов среды характеризуется чувствительностью и устойчивостью клеток к этим факторам. О чувствительности микроорганизмов к антимикробным веществам можно судить по минимальной концентрации вещества, вызывающей задержку роста клеток. Торможение жизненной активности клеток рассматривается как универсальный биохимический механизм адаптации микроорганизмов [4].

Полученные на разных стадиях адаптации клетки были использованы для оценки их чувствительности и устойчивости к биоцидам.

На рис. 2 приведена гистограмма изменения диаметра зоны подавления роста микроорганизмов *E. coli* вокруг диска с антисептиком ХГ в зависимости от числа пересевов и концентрации биоцида. Величина данного диаметра может характеризовать чувствительность клеток к антимикробному веществу. Как видно из рис. 2, чем дольше контактируют клетки *E. coli* с низкими концентрациями биоцида, тем меньше диаметр зоны подавления их роста. Это указывает на то, что в процессе адаптации микроор-

ганизмов их чувствительность к биоциду уменьшается, а устойчивость возрастает.

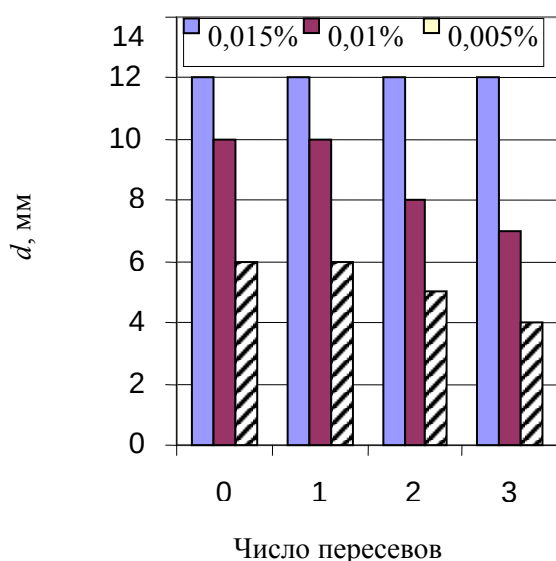


Рис. 2. Изменение диаметра зоны подавления роста клеток *E. coli* от числа пересевов в присутствии различных концентраций ХГ

Существует максимальная концентрация антисептика, выше которой физиологическая адаптация микроорганизмов к нему невозможна ввиду превышения адаптационных возможностей клеток. Данная концентрация характеризует границу физиологической устойчивости микроорганизмов к биоциду. Для бактерий *B. subtilis* и биоцида ПГМГ эта величина составила 0,010%, для *E. coli* и ХГ – 0,015%.

Вместе с тем для микроорганизмов возможна генетическая адаптация, связанная со случайной комбинацией полезных мутаций, приводящая к повышению устойчивости к биоциду. Этот процесс требует значительно более длительных периодов времени и может растягиваться на десятки лет [5].

Закключение. В результате проведенной работы установлено, что адаптация микроорганизмов к биоцидам сопровождается увеличением численности выживших форм клеток, снижением их чувствительности и повышением устойчиво-

сти. Показано, что чем ниже концентрация антисептика, тем выше скорость адаптации микроорганизмов к неблагоприятному фактору. Существуют максимальные концентрации антимикробных веществ, выше которых клетки физиологически не адаптируются. Основными параметрами, характеризующими адаптационные свойства микроорганизмов, являются: скорость адаптации, период времени адаптации, уровень чувствительности микроорганизмов к антисептикам, содержание устойчивых форм клеток.

Использование методов выращивания микроорганизмов в агаре позволяет выделять культивируемые формы клеток и следить за изменением их уровня чувствительности и устойчивости к антимикробным веществам, а также определять содержание устойчивых форм клеток. Однако эти методы длительны, трудоемки и не позволяют анализировать некультивируемые формы клеток, содержание которых может достигать в природных условиях 90% всей численности популяции микроорганизмов.

Это вызывает необходимость разработки более эффективных инструментальных методов анализа адаптационных свойств микроорганизмов и определения содержания некультивируемых форм клеток.

Литература

1. Имшенецкий, А. А. Адаптация у микроорганизмов / А. А. Имшенецкий. – М.: Изд-во ин. лит., 1956. – 519 с.
2. Белясова, Н. А. Микробиология. Лабораторный практикум / Н. А. Белясова. – Минск: БГТУ, 2007. – 160 с.
3. Совершенствование метода биотестирования ксенобиотиков / Н. А. Белясова [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 90–93.
4. Феофилова, Е. П. Торможение жизненной активности как универсальный биохимический механизм адаптации микроорганизмов к стрессовым воздействиям / Е. П. Феофилова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 5–24.
5. Гриц, М. А. Основы токсикологии: учеб. пособие / М. А. Гриц, Н. В. Гриц. – Минск: БГТУ, 1999. – 173 с.

С. В. Кубрак, мл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
Л. В. Хотылева, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
О. С. Игнатовец, мл. науч. сотрудник;
В. В. Титок, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси

АГРОБАКТЕРИАЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СОРТОВ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

Process of reception of genetically changed organisms concerns to actively developing directions of biotechnology of agricultural crops and allows to manipulate more purposefully with genome of higher plants. Results of carried out research have shown, that conditions of growth of plants *in vitro* and structure of nutrient mediums have been chosen optimum for successful passage of all stages agro-bacterial transformation of fiber flax. Genetically modified plants with heterological gene of bacterial enzyme were produced on the basis of cultivar K-65 which was characterized the highest regenerative ability under the given culturing conditions. The produced transgenic plants will be used for studying expression of endo-1,4- β -glucanase in a plant cell and for finding out the role of the above enzyme during cellulose synthesis and in a mechanism of plant cell wall polysaccharides assembly.

Введение. Лен-долгунец является важной технической культурой умеренной климатической зоны. Подавляющее большинство сортов льна-долгунца создано методами традиционной селекции на основе использования генетического разнообразия исходных генотипов. Появление методов генной и клеточной инженерии позволило усовершенствовать процесс создания новых хозяйственно ценных форм путем введения единичных генов для придания существующим сортам новых желаемых свойств. В настоящее время процесс создания трансгенных растений относится к активно развивающимся направлениям биотехнологии сельскохозяйственных культур.

Выведение сортов, характеризующихся волокном высокого качества, лимитируется отсутствием точных сведений о процессах формирования и роста клеток флоэмной ткани, которая служит основой льняного волокна. Хорошо развитая флоэмная ткань льна состоит из высокоспециализированных клеток, метаболизм которых ориентирован на масштабный синтез целлюлозы и других полисахаридов [1]. Синтез целлюлозы – сложный процесс, требующий участия комплекса ферментов, в том числе, гидролизующих определенный тип связей в полимерах клеточной стенки. Увеличение экспрессии растительных полиглюкангидролаз отмечено во время роста растений, что указывает на их возможную роль в биосинтезе целлюлозы, сборке и коррекции полисахаридов клеточной стенки [2].

Ферменты эндо- β -1,4-глюканазы (целлюлазы) гидролизуют β -1,4-глюкозидные связи в некристаллической целлюлозе, и в вопросах об участии их в биосинтезе целлюлозы нет единого мнения. Существуют предположения о непосредственном участии целлюлаз в инициации синтеза целлюлозы [3]. Другие авторы предполагают косвенную, скорее регуляторную роль целлюлаз в образовании вторичной клеточной стенки и удлинении клетки [2, 4]. Понимание

роли β -глюканаз в процессах роста растений затруднено по причине, связанной с трудностями выделения, очистки и определения биохимических характеристик эндоглюканаз в растениях. Кроме того, в растениях обнаружено несколько изоформ ферментов, которые отличаются клеточной локализацией и индуцибельностью, что мешает определению активности исследуемой изоформы фермента на фоне остальных растительных эндоглюканаз [5]. Получение генетически модифицированных растений льна-долгунца, экспрессирующих гены бактериального происхождения, которые кодируют ферменты с активностями, аналогичными растительным ферментам, способным имитировать их действие позволит, с одной стороны, выяснить роль этих ферментов в процессах формирования растительных волокон и, с другой стороны, получить новые формы с модифицированным строением клеточной стенки, которые в дальнейшем найдут применение в селекционном процессе.

Биологические особенности вида *Linum usitatissimum* L. позволяют успешно использовать его для манипуляций в культуре *in vitro* [6]. Создание генетически модифицированных растений льна-долгунца может эффективно проводиться только в том случае, когда есть возможность получать большое число регенерантов и трансформантов. Все проводимые в настоящее время исследования по культуре тканей льна направлены на усовершенствование существующих методик и стабильное получение большого количества растений-трансформантов [6, 7].

Цель данного исследования – оптимизировать параметры генетической трансформации сортов льна-долгунца, районированных в Республике Беларусь; на основе сорта, обладающего самой высокой регенерационной способностью, получить генетически модифицированные растения с измененным метаболизмом полисахаридов.

Материалы и методы. Все используемые питательные среды содержали стандартный набор солей MS [8], 0,7% агар, pH 5,6–5,8. Семена проращивали на безгормональной среде. Среда для индукции каллусообразования содержала витамины B₁, B₆, PP (в концентрации 1 мг/л), инозитол (100 мг/л); фитогормоны – 0,1 мг/л 2,4-Д, 4 мг/л кинетина, 2 мг/л НУК; 30 г/л сахарозы. Для индукции морфогенеза и селекции первичных трансформантов использовали среду, аналогичную описанной выше, но отличающуюся гормональным составом: БАП (1 мг/л), АБК (3 мг/л) и содержанием углеводов (20 г/л сахарозы). Укоренение полученных регенерантов проводили на среде, не содержащей фитогормонов.

В качестве растительного материала использовался сорт льна-долгунца белорусской селекции К-65, обладающий высоким морфогенным потенциалом при регенерации из семядольных эксплантов.

Для трансформации растений были использованы экспрессионные векторы на основе штамма *AGL0 A.tumefaciens* с плазмидой E35S-L-*celE* [9]. Область Т-ДНК плазмиды содержит: последовательность целевого гена *celE*, кодирующего бактериальную эндо-β-1,4-глюканазу, слитую с последовательностью, кодирующей лидерный сигнал экстенсина моркови, ответственный за вынос целлюлазы в апопласт, под контролем конститутивного промотора 35S CaMV (промотор ДНК вируса мозаики цветной капусты). Помимо целевого гена векторная плазида содержит селективный ген неомифосфаттрансферазы II (*npt II*) под контролем *nos* промотора, который экспрессируется в растительных клетках и придает им устойчивость к антибиотикам неомифинового ряда (неомифин, канамицин).

Для проведения генетической трансформации экспланты льна-долгунца культивировали совместно с *Agrobacterium tumefaciens*. Суточную культуру агробактерий выращивали при температуре 28°C на среде Лурия-Бертани, 50 мг/л рифампицина и 100 мг/л канамицина. У 6-дневных проростков отделяли семядоли и помещали их на среду для каллусогенеза, на которую предварительно была нанесена 12-часовая культура *Agrobacterium tumefaciens*. Совместное культивирование эксплантов с агробактерией продолжалось 48 ч, при этом происходило образование первичного каллуса, после чего экспланты переносили на селективную среду для морфогенеза, содержащую антибиотики.

Результаты и их обсуждение. После 3 недель культивирования на семядольных эксплантах льна формировались небольшие плотные каллусы зеленого или желто-зеленого цвета с хорошо заметными точками инициации. Начало регенерации наблюдалось через

4–5 недель культивирования эксплантов на среде для морфогенеза. При данных условиях культивирования частота регенерации эксплантов сорта К-65 составляла 4,0 (отношение количества побегов к общему количеству эксплантов), что сочеталось с большим числом побегов на экспланте (от 1 до 8, в среднем – 4,2). Побегов, полученных из трансформированного каллуса, и контрольные (нетрансформированные) растения помещали на среду для корнеобразования.

В ходе работы было отобрано 3 линии независимых первичных трансформантов сорта К-65, которые укоренились на селективной среде, содержащей канамицин в концентрации 100 мг/л, что делало ее токсичной для немодифицированных растений льна-долгунца. Через 4–6 недель укорененные побеги переносили в простерилизованный грунт и выращивали в условиях светоустановки при постоянной влажности 70%, температуре 22°C и 16-часовом фотопериоде до стадии созревания семян.

Устойчивость к селективным антибиотикам не служит исключительным доказательством успешного проведения генетической модификации растительного генома. Обязательным этапом работы по генетической трансформации является проведение молекулярного анализа, который позволяет выявить наличие чужеродного гена в клетках реципиента. В наших экспериментах перенос Т-ДНК в геномную ДНК растений льна подтвержден методом ПЦР-анализа с использованием праймеров к последовательности целевого гена (см. рисунок).

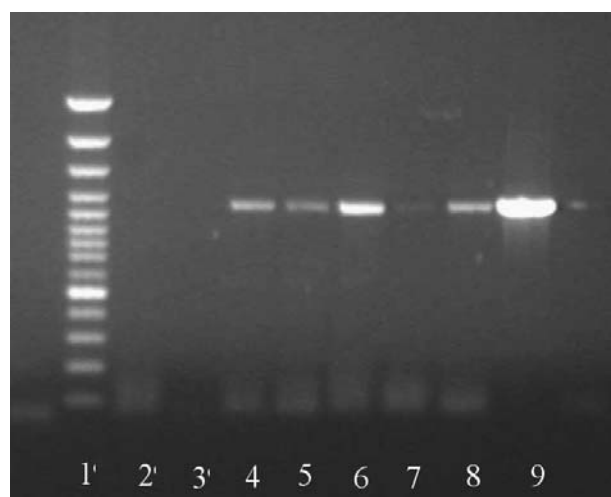


Рисунок. ПЦР-анализ с праймером к последовательности целевого гена:
1 – маркер GenRuler 100 bp;
2, 3 – контрольное растение;
4, 5, 6, 7, 8 – регенеранты сорта К-65;
9 – плазида

Результаты проведенного исследования показали, что условия культивирования растений *in*

in vitro и состав питательных сред были выбраны оптимально для успешного прохождения всех этапов агробактериальной трансформации льна-долгунца. Получены трансгенные растения льна-долгунца, экспрессирующие бактериальные гены эндо- β -1,4-глюканазы, которые кодируют фермент с активностью, близкой к растительным ферментам.

Заключение. Генетически модифицированные растения на основе сорта К-65 с гетерологичным геном бактериального фермента станут удобными моделями для биохимических исследований, поскольку позволят более точно определить функции растительных белков, проследить за работой единичных генов, оценить их влияние на другие гены растений и в итоге получить дополнительные сведения о работе и принципах регуляции метаболизма полисахаридов.

Литература

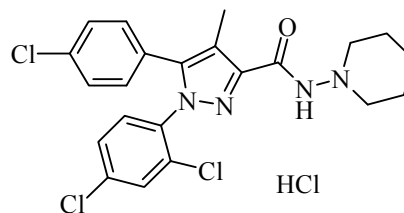
1. Cell-wall polysaccharides of developing flax plants / T. A. Gorshkova [et al.] // *Plant Physiol.* – 1996. – Vol. 110, № 4. – P. 721–729.
2. Understanding the role of membrane-bound Endo- β -1,4-glucanases in cellulose biosynthesis / M. Molhoj [et al.] // *Plant Cell Physiol. Physiol.* – 2002. – Vol. 43, № 12. – P. 1399–1406.
3. Sitosterol- β -glucoside as primer for cellulose synthesis in plant / L. Peng [et al.] // *Science.* – 2002. – Vol. 295, № 4. – P. 147–150.
4. Cellulose metabolism in plants / T. Hayashi [et al.] // *Inter. Review of Cytology.* – 2005. – Vol. 247. – P. 1–34.
5. Woolley, L. C. Purification and properties of an Endo- β -1,4-glucanases from strawberry and down-regulation of the corresponding gene, cel 1 / L. C. Woolley, D. J. James, K. Manning // *Planta.* – 2001. – Vol. 214. – P. 11–21.
6. Поляков, А. В. Биотехнология в селекции льна / А. В. Поляков. – Тверь: Формат, 2000. – 180 с.
7. Белоногова, М. А. Регенерация побегов на семядольных эксплантах льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) и их укоренение / М. А. Белоногова, Г. Н. Ралдугина // *Физиол. раст.* – 2006. – Т. 53, № 4. – С. 560–566.
8. Murashige, T. Revised Medium for Rapid Growth and Bioassays with Tobacco Tissue Cultures / T. Murashige, F. A. Skoog // *Physiol. Plant.* – 1962. – Vol. 15. – P. 473–497.
9. Изменение морфологии и фитогормонального статуса у трансгенных растений табака в результате экспрессии бактериальной термостабильной целлюлазы / Р. М. Абдеев [и др.] // *Физиол. раст.* – 2004. – Т. 51, № 5. – С. 714–720.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

The results of bioassay approaches of the new pyrazole derivatives concerning CB1 and CB2 receptors are given in this articles. Tests were carried out on cell samples with radioligand method utilization. It is shown that synthesized compounds are capable to bind to both type of CB receptors and the best results have displayed 4-benzoyl-5-methyl-3-(2-phenylvinyl)-1-tosyl-1H-pyrazole and 4-methyl-3-(2-phenylvinyl)-1H-pyrazole. Obtained data extend concept of interrelation of pyrazole derivatives structure with their biological activity and confirm perspectivity of the further research of this class compound.

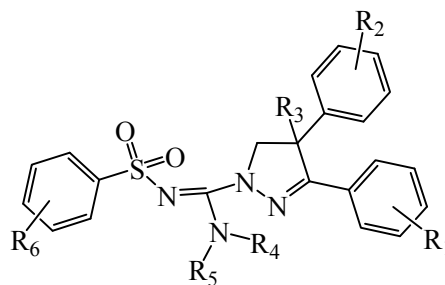
Введение. Изучение механизмов взаимодействия биологически активных органических веществ на рецепторном уровне лежит в основе направленного синтеза сложных молекул, обладающих фармакологической активностью [1]. Выявление соединений, специфически взаимодействующих с определенными биорецепторами и вызывающих однозначный отклик, способствует разработке новых подходов при лечении различных заболеваний и позволяет расширить ассортимент используемых для этого химиотерапевтических средств. Поэтому поиск биологически активных органических соединений, обладающих высоким сродством, селективностью и обратимостью связывания с биорецепторами, является весьма актуальным на данном этапе развития медицинских и химических наук. Современная наука с ее огромным методическим арсеналом и объемом накопленной информации в сочетании с техническими средствами обработки последней до настоящего времени не способна с абсолютной точностью предсказать структуру оптимального лекарственного вещества с четко очерченной картиной воздействия. Вместе с тем успехи, достигнутые в последние годы усилиями молекулярной биологии, медицинской химии и органической химии, привели к пониманию причин, вызывающих нарушение в функционировании биохимических систем, и позволили выработать более рациональные подходы к поиску новых лекарственных препаратов [2]. Их основой служат результаты изучения на рецепторном уровне механизмов взаимодействия биоактивных веществ природного и синтетического происхождения, специфически воздействующих на определенные биорецепторы.

В последние годы среди соединений ряда пиразола выявлены вещества, активные в отношении каннабиноидных рецепторов CB1 и CB2 [3], а также эстрогеновых рецепторов [4]. Наиболее известным из первых является римо-набант (SR141716A) [5], который интенсивно исследуется как основа для создания лекарственных препаратов:



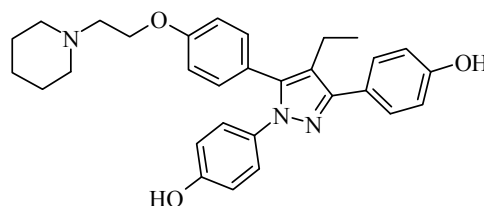
В 2005 г. это вещество поступило в продажу в составе средства для лечения ожирения.

Углубленный поиск антагонистов CB1 рецептора среди класса диарилпиразолинов общей формулы



показал, что только соединения, в молекулах которых имеется сульфонамидная группа, способны к специфическому связыванию с ним [6]. При этом оказалось, что хорошие результаты в отношении активности *in vitro* проявили соединения, содержащие трифторметильную группу или атом хлора в качестве заместителя в бензольном ядре.

Структурной особенностью триарилпиразолов, проявивших активность в отношении эстрогеновых рецепторов, по результатам исследований, приведенных в работе [4], является наличие заместителя с основными свойствами в боковой цепи фенильной группы, расположенной в положении 5 пиразольного кольца:



Основная часть. С учетом этих результатов представляло интерес исследовать способ-

ность новых синтезированных производных пиразола к связыванию с биорецепторами. Нам представилась возможность осуществить эти испытания в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве с Университетом Коннектикута в лаборатории Центра открытия лекарств (Centre for Drug Discovery) при уча-

стии профессора А. М. Звонка. Для испытаний было отобрано 10 соединений, среди которых девять (1–9) относятся к производным пиразола, а десятый образец – β' -тозилзамещенные оксиранилкетоны 10, 11. Результаты биологических испытаний представлены на рис. 1–4 и в таблице.

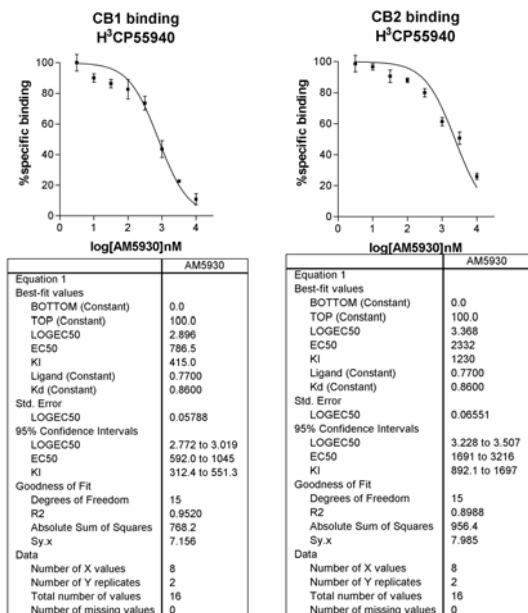


Рис. 1. Изменение специфического связывания $[^3H]$ CP55940 с CB1 и CB2 рецепторами в присутствии 4-метил-1-тозил-5-тозилгидразино-3-(4-фторфенил)-винил-4,5-дигидро-1H-пиразола 5

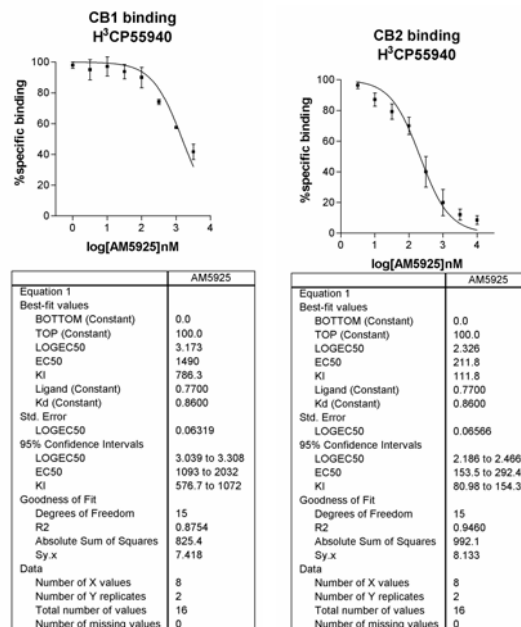


Рис. 2. Изменение специфического связывания $[^3H]$ CP55940 с CB1 и CB2 рецепторами в присутствии 3-(3-(3-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-тозилгидразино-4,5-дигидро-1H-пиразола 6

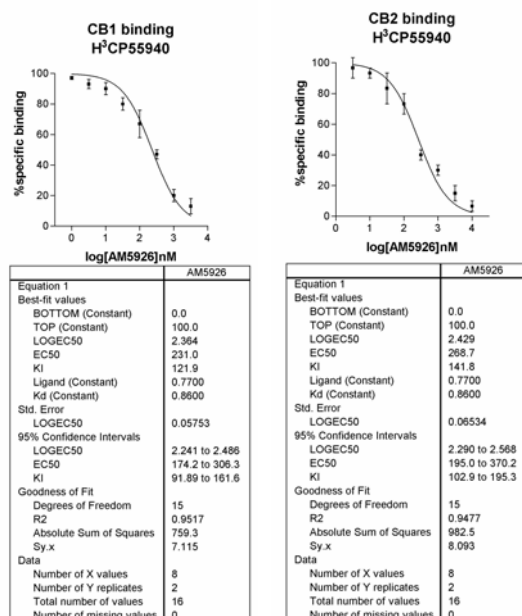


Рис. 3. Изменение специфического связывания $[^3H]$ CP55940 с CB1 и CB2 рецепторами в присутствии 4-бензоил-5-метил-1-тозил-3-(2-фенилвинил)-1H-пиразола 7

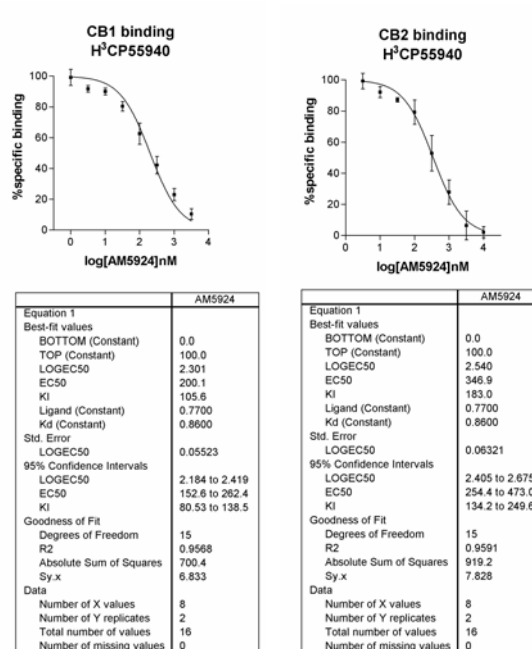
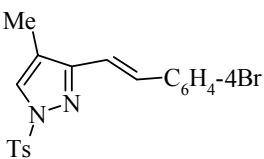
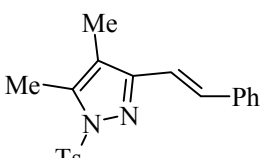
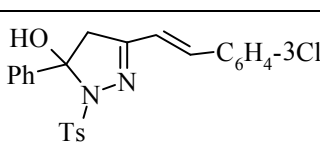
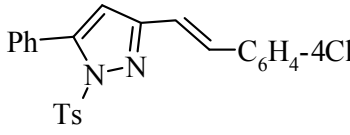
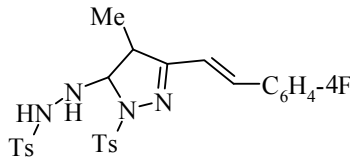
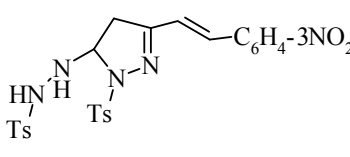
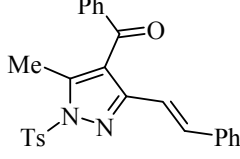
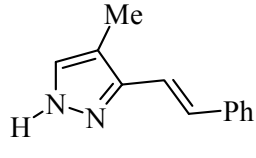
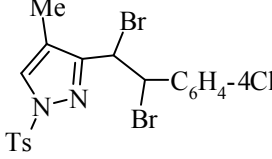
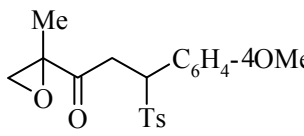


Рис. 4. Изменение специфического связывания $[^3H]$ CP55940 с CB1 и CB2 рецепторами в присутствии 4-метил-3-(2-фенилвинил)-1H-пиразола 8

Результаты испытаний соединений 1–9 и 10, 11 на связывание с CB1 и CB2 рецепторами

Соединение	Структурная формула	K_i , нМ		CB1/CB2
		CB1	CB2	
1		4 321	1 032	4,19
2		402,2	1 028	0,39
3		4 863	1 412	3,14
4		911,3	980,6	0,93
5		415,0	1 230	0,34
6		786,3	111,8	7,03
7		121,9	141,8	0,86
8		105,6	183	0,58
9		4 700	2 968	1,56
10, 11		19 286	863,3	22,34

Среди испытанных соединений наилучшие результаты в отношении способности к связыванию с обоими СВ рецепторами продемонстрировали 4-бензоил-1-тозилпиразол **7** и NH-пиразол **8**, в то время как 5-гидрокси-5-фенил-2-пиразолин **3** и пиразолы **1**, **2**, **4** обнаружили низкую активность при отсутствии селективности. Последнее касается и дибромида **9**.

Следует отметить обнаруженные различия в селективности 5-тозилгидразино-2-пиразолинов **5** и **6**: в то время как **6** обладает активностью в отношении СВ2 рецепторов на уровне соединений **7** и **8**, сродство к СВ1 рецептору в 7 раз ниже, чем у этих соединений, тогда как 5-тозилгидразино-2-пиразолин **5** продемонстрировал низкую активность в отношении обоих рецепторов.

Можно отметить также, что среди всех испытанных веществ наибольшую селективность проявил β -тозилкетон **10**, **11**, хотя высокие значения K_i для этого соединения не дают оснований рассматривать его в качестве перспективного кандидата для последующих исследований.

Экспериментальная часть. Соединения, отобранные для испытаний были синтезированы по методикам [7–11].

Для исследования взаимодействия лиганд – рецептор использовался радиолигандный метод, основанный на применении меченных радиоактивными изотопами (третий, иод) синтетических аналогов природных каннабиноидов [12]. Метод дает возможность определять такие параметры, как сродство к рецептору, количество и локализация рецептора в клетке, взаимосвязь между процессами связывания с рецептором и индукцией им биологического ответа клетки. Меченный тритием синтетический неклассический каннабиноид [^3H] CP55940 (K_i СВ1 = 0,07–4 нМ, K_i СВ2 = 0,2–7,4 нМ) был использован для оценки значений K_i СВ1 и СВ2 ряда испытуемых соединений. Для оценки аффинности соединений **1–9** и **10**, **11** к СВ1 рецепторам использовали синапсомембранные мембраны, полученные из замороженного мозга крыс по методу Dodd с сотр. [13], а сродство к СВ2 рецепторам было измерено с использованием мембранных препаратов, приготовленных из замороженной мышины селезенки по методике [14]. Оценку величины K_{50} производили по вытеснению из этих мембран специфически связанного меченого тритием [^3H] CP55940 изучаемыми лигандами. Пробы далее отфильтровывались на фильтровальных пластинах Packard Filtermate 96 и Whatman GF/C с промыванием буферным 0,5%-ным раствором бычьего сывороточного альбумина. Радиоактивность определялась с применением Packard Instruments Top Count. Данные, полученные от трех независимых экс-

периментов по изменению специфического связывания [^3H] CP55940 от 100 до 0% при регистрируемом содержании CP55940 от 0 до 100 нМ, были обработаны с использованием логистического уравнения с четырьмя параметрами для оценки величин IC_{50} , которые преобразованы в K_i по Cheng и Prussoff [15].

Закключение. Таким образом, очевидно, что синтезированные соединения способны связываться с обоими типами СВ рецепторов, однако, обнаруженная активность является недостаточной для практического использования этих веществ в качестве лигандов. Вместе с тем полученные данные расширяют представления о взаимосвязи строения производных ряда пиразола с их биологической активностью и подтверждают перспективность дальнейшего исследования соединений этого класса.

Литература

1. Орлов, В. Д. Медицинская химия / В. Д. Орлов, В. В. Липсон, В. В. Иванов. – Харьков: Фолио, 2005. – 461 с.
2. Смит, В. Органический синтез. Наука и искусство / В. Смит, А. Бочков, Р. Кейпл. – М.: Мир, 2001. – 573 с.
3. Khanolkar, A. D. Molecular probes for the cannabinoid receptors / A. D. Khanolkar, S. L. Palmer, A. Makriyannis // Chem. Phys. Lipids. – 2000. – № 108. – P. 37–52.
4. Triarylpyrazoles with basic side chains: development of pyrazole-based estrogen receptor antagonists / S. R. Stauffer [et al.] // Bioorg. & Med. Chem. – 2001. – V. 9, № 1. – P. 151–161.
5. Molecular interaction of the antagonist N-(piperidin-1-yl)-5-(4-chlorophenyl)-1-(2,4-dichlorophenyl)-4-methyl-1H-pyrazole-3-carboxamide with the CB1 cannabinoid receptor / J.-Y. Shim [et al.] // J. Med. Chem. – 2002. – V. 45, № 12. – P. 1447–1459.
6. Synthesis, biological properties, and molecular modeling investigations of novel 3,4-diarylpyrazolines as potent and selective CB1 cannabinoid receptor antagonists / J. H. M. Lange [et al.] // J. Med. Chem. – 2004. – V. 47, № 3. – P. 627–643.
7. Ковальчук, Т. А. Реакция 3-арил-1-(2-метилоксиран-2-ил)-проп-2-ен-1-онов с тозилгидразином / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонков // ХГС. – 2005. – № 10. – С. 1481–1489.
8. Kuz'menok, N. M. Synthesis of 5-Hydroxy- and 5-Amino-1-Tosyl-5-Phenyl-3-(2-Arylviny)-4,5-dihydropyrazoles / N. M. Kuz'menok, T. A. Koval'chuk, A. M. Zvonok // Synlett. – 2005. – № 3. – P. 485–486.
9. Ковальчук, Т. А. Синтез NH-пиразолов и исследование их способности к солеобразованию / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органич. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 62–64.

10. Ковальчук, Т. А. Реакция 3-арил-1-(2-метилоксиран-2-ил)- и 3-арил-1-(2,3-диметилоксиран-2-ил)проп-2-ен-1-онов с тозилгидразином в спиртах / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органич. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 6–10.
11. Ковальчук, Т. А. Рециклизация 3-(2-арилвинил)-5-гидрокси-1-тозил-5-фенил-4,5-дигидропиразолов в реакции с уксусным ангидридом / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. – 2006. – № 2. – С. 54–57.
12. Овчинников, Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – 815 с.
13. A rapid method for preparing synaptosomes comparison with alternative procedures / P. R. Dodd [et al.] // Brain Res. – 1981. – Vol. 226, № 1. – P. 107–118.
14. Head group analogues of arachidonylethanolamide, the endogenous cannabinoid ligand / D. A. Khanolkar [et al.] // J. Med. Chem. – 1996. – Vol. 39, № 22. – P. 4515–4519.
15. Cheng, Y. C. Relationship between the inhibition constant (K_i) and the concentration of inhibitor which causes 50 per cent inhibition (K_{50}) of an enzymatic Reaction / Y. C. Cheng, W. H. Prusoff // Biochem. Pharm. – 1973. – Vol. 22, № 10. – P. 3099–3102.

Л. В. Куис, аспирант; Р. М. Маркевич, доцент

НАКОПЛЕНИЕ КИСЛОТ В КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ БАКТЕРИЙ РОДА *BACILLUS*

The purpose of the given stage of researches consists in studying of the accumulation of organic acids in cultural liquids of bacteria genus of *Bacillus*: *Bacillus mucilaginosus*, strain G isolated from clay, located from place «Gaidukovka», and *Bacillus mycoides*. For cultivation used a synthetic nutrient medium.

Methods of TLC and GLC were used for analysis. Wine acid was found out in cultural liquids of *Bacillus mucilaginosus* and strain G using TLC method in ascending elution on silicagel plates. For GLC analysis used gas chromatograph Hewlett Packard 4890 D with ardent – ionizing detector. By a method of additional test it is established, that in all researched cultural liquids of bacteria genus of *Bacillus* the following organic acids contain: volatile (formic, acetic); non-volatile: monocarboxylic (lactic, pyruvic), dicarboxylic (oxaloacetic, oxalic, amber, wine), tricarboxylic (citric).

Введение. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов накапливается большое количество разнообразных метаболитов. В результате культуральная жидкость представляет собой сложную смесь, включающую клетки, остатки неиспользованных компонентов питательной среды и продукты жизнедеятельности. Состав последних обусловлен особенностями микроорганизма, составом питательной среды и условиями культивирования.

Интерес к культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* обусловлен ее положительным воздействием на глинистое сырье.

В 1980-е гг. это воздействие связывали со способностью бактерий синтезировать в большом количестве полисахариды [1].

В своей работе [2] А. В. Власов высказал предположение, что при микробиологической обработке разрушение минералов происходит при участии синтезируемых бактериями органических кислот: масляной, муравьиной, уксусной, щавелевой и т. д., а также под действием ферментов, которые могут проявлять себя как биологические катализаторы.

В обзоре «Микробная деструкция силикатных минералов» [3] Г. И. Каравайко отмечает, что «микробная деструкция силикатных минералов – это косвенный процесс, основанный на действии экзометаболитов, образуемых микроорганизмами в специфичных условиях среды». При этом обнаруживается специфичность и селективность микробной деструкции силикатных минералов, которая зависит от природы образуемых органических и минеральных кислот, экзополисахаридов и других поверхностно-активных веществ.

Авторы [4] изучали состав кислот в культуральной жидкости бактерий *Bacillus mucilaginosus*, взятых из коллекции Китайской Академии сельскохозяйственных наук. Для культивирования использовали среды двух типов.

Состав первой среды, г/л: сахароза – 10; K_2HPO_4 – 1,0; $(NH_4)_2SO_4$ – 0,5; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 1,0; K_2SO_4 – 1,0; $CaCO_3$ – 1,0; следы $FeCl_3$;

дрожжевой экстракт – 0,2 и силикатные минералы – 10. Вторая среда отличалась отсутствием $CaCO_3$. Для определения кислот использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. В обеих культуральных жидкостях установлено присутствие щавелевой, лимонной и молочной кислот в концентрациях 76,7, 188 и 124 мг/л соответственно.

В работе [5] авторы, вероятно, основываясь на литературных данных, сделали предположение о составе синтезируемых органических кислот для того, чтобы изучить влияние этих кислот на деструкцию минералов. Изучены закономерности деструкции кварца и хлорита в растворах органических кислот (щавелевой, янтарной, аскорбиновой и лимонной) в присутствии экзополисахарида *Bacillus mucilaginosus* и без него. Установлено, что эффективность воздействия полисахарида на процесс выщелачивания силикатных минералов в растворе органических кислот зависит от природы кислоты и строения кристаллической решетки деструктируемых минералов.

Ранее нами методом кондуктометрического титрования была определена общая кислотность культуральных жидкостей *Bacillus mucilaginosus* и штамма Г, а также методом качественных реакций установлено присутствие в этих культуральных жидкостях муравьиной, уксусной, винной и щавелевой кислот [6].

Основная часть. Цель данного этапа наших исследований заключалась в идентификации органических кислот культуральной жидкости бактерий рода *Bacillus* хроматографическими методами.

Объект исследования – органические кислоты, образующиеся в процессе культивирования бактерий рода *Bacillus*.

Предметом исследования являлись культуральные жидкости трех штаммов бактерий рода *Bacillus*: *Bacillus mucilaginosus*, штамма Г и *Bacillus mycoides*.

Бактерии *Bacillus mucilaginosus* в виде спорового материала получены из лаборатории МолдНИИСтромпроект (г. Кишинев, Молдова).

Штамм Г выделен из глины белорусского месторождения. Логично было предположить, что среди бактерий, выделенных из глин местных месторождений, могут оказаться штаммы, воздействие которых на свойства глины более существенное по сравнению с бактериями *Bacillus mucilaginosus*.

Бактерии выделяли из образцов глин месторождений «Гайдуковка» и «Лукомль» [7]. Анализ результатов обработки глинистого сырья культуральными жидкостями нескольких выделенных штаммов показал, что наибольший интерес представляет штамм, полученный из образца глины месторождения «Гайдуковка». Основываясь на результатах идентификации, можно утверждать, что эти бактерии (штамм Г) относятся к роду *Bacillus*.

С целью сравнения метаболизма штаммов бактерий, для которых установлен факт положительного воздействия на свойства глинистого сырья, с другими представителями рода *Bacillus* использовали имеющуюся в коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ культуру *Bacillus mycoides*.

Инкубирование всех штаммов бактерий осуществлялось на синтетической среде следующего состава, г/л: сахароза – 5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 0,5; K_2HPO_4 – 0,2; MgSO_4 – 0,2; NaCl – 0,1; K_2SO_4 – 0,1. Сначала бактерии наращивали в пробирках на плотной скошенной среде, затем пересеивали в жидкую среду. Бактерии культивировали при температуре 30°C в течение 2 сут. Во всех случаях к концу процесса культивирования наблюдалось сильное подкисление культуральной жидкости (значение pH снижалось до 3,9–4,0) и накапливались экзополисахариды.

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) осуществляли идентификацию кислот в культуральных жидкостях *Bacillus mucilaginosus* и штамма Г.

Качественный анализ смесей методом ТСХ позволяет определить число компонентов в анализируемом образце, а также подвижность каждого компонента относительно фронта растворителя (величина R_f). Идентификацию компонентов проводили путем сравнения значений R_f обнаруженных компонентов и стандартных веществ. ТСХ можно использовать для разделения как свободных кислот, так и их производных.

Хроматографию проводили методом восходящего элюирования на пластинках SilikaGel (60) фирмы «MERCK». Использовали систему растворителей этанол – аммиак – вода (объемное соотношение 50 : 15 : 2,5). Проявление пятен осуществляли с помощью анилин-углеводной смеси.

Подобранная система позволяет определить присутствие винной, лимонной, адипиновой, яблочной, янтарной и молочной кислот. Стандарты представляли собой 5%-ные растворы кислот в 50%-ном водном растворе этанола.

Для подготовки пробы сначала отделяли клетки центрифугированием культуральной жидкости в течение 25 мин при 5000 об/мин на центрифуге ОС-6М. Затем осаждали и отделяли полисахариды. Для этого охлаждали этиловый спирт и супернатант до 4°C, смешивали охлажденные компоненты в соотношении 3 : 1 соответственно. Через сутки осадок отделяли центрифугированием при приведенных выше параметрах.

Пробы наносили на пластинки по 5 мкл мелкими порциями. Количество вещества, нанесенного в одну точку, составляло приблизительно 50 мкг.

Для развития окраски пятен после нанесения проявителя пластинку помещали в термостат с температурой 100–110°C на 10–15 мин.

Полученную хроматограмму фотографировали (рис. 1) и определяли значения R_f (отношение расстояния от линии старта до середины пятна к расстоянию от линии старта до фронта растворителя). Результаты проведения ТСХ приведены в таблице.



Рис. 1. Хроматограмма стандартов и культуральных жидкостей *B. mucilaginosus* и штамма Г: 1 – адипиновая кислота; 2 – винная кислота; 3 – лимонная кислота; 4 – молочная кислота; 5 – яблочная кислота; 6 – янтарная кислота; 7 – культуральная жидкость *B. mucilaginosus*; 8 – культуральная жидкость штамма Г

В исследуемых культуральных жидкостях установлено присутствие винной кислоты ($R_f = 0,260$) и компонента, подвижность которого ($R_f = 0,603$) не совпала с подвижностями использованных стандартов.

Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) позволяет определять только летучие соединения, поэтому анализ проводят, осуществляя перевод органических кислот в метиловые эфиры.

Таблица
Результаты проведения ТСХ-анализа

№ пробы	Вещество	Значение R_f	Результаты идентификации
Кислоты			
1	Адипиновая	0,836	—
2	Винная	0,260	—
3	Лимонная	0,178	—
4	Молочная	0,932	—
5	Яблочная	0,479	—
6	Янтарная	0,658	—
Обнаруженные компоненты			
7	Компонент 1	0,260	Винная кислота Не идентифицирован
	Компонент 2	0,603	
8	Компонент 1	0,260	Винная кислота Не идентифицирован
	Компонент 2	0,603	

ГЖХ-анализу подвергали культуральные жидкости *Bacillus mucilaginosus*, штамма Г и *Bacillus mycoides*, полученные на синтетической среде.

Результаты предварительных экспериментов показали необходимость использовать для пробоподготовки следующие операции:

- 1) отделение клеток;
- 2) выделение полисахаридов;
- 3) концентрирование;
- 4) метилирование органических кислот;
- 5) экстракция.

Пробоподготовку осуществляли в следующем порядке. Отделение клеток и полисахаридов проводили так же, как и перед ТСХ-анализом. Поскольку предварительные исследования показали наличие в культуральных жидкостях летучих кислот, предусматривали перевод кислот в соли. Для этого супернатант подщелачивали 0,1 н. NaOH до pH 9,2. Затем

пробу упаривали досуха под вакуумом на роторном испарителе при температуре 55–60°C. Осадок растворяли 2 мл бидистиллированной воды, добавляли 4 мл метанола и 0,8 мл 50%-ной серной кислоты, для протекания метанолиза смесь выдерживали в течении 30 мин при 60°C. Метилловые эфиры экстрагировали 1 мл хлороформа.

Для газожидкостной хроматографии использовали газовый хроматограф Hewlett Packard 4890 D с пламенно-ионизационным детектором. Применяли кварцевую колонку HP/NNOWAX длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм, в качестве неподвижной фазы использовали модифицированный полиэтиленгликоль (толщина слоя 0,5 мкм); в качестве газа-носителя – гелий, скорость потока которого равна 21 см³/с. Температура испарителя – 250°C, температура детектора – 250°C. Анализ проводился в режиме температурного градиента от 50 до 200°C.

На рис. 2 представлена хроматограмма пробы, полученной из культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus*.

Качественный анализ кислот осуществляли методом добавочной пробы по времени удерживания. Основываясь на предварительных исследованиях и имеющихся литературных данных, проверяли наличие следующих кислот: винной, лимонной, адипиновой, яблочной, янтарной, молочной, щавелевой, пировиноградной, фумаровой, малоновой, салициловой, щавелево-уксусной, α -кетоглutarовой, уксусной и муравьиной. Готовили 5%-ный водный раствор каждой кислоты, к 2 мл этого раствора добавляли 4 мл метанола и 0,4 мл 50%-ной серной кислоты, метанолиз проводили в течение 30 мин при 60°C. Экстракцию метилового эфира кислоты проводили 1 мл хлороформа.

К сожалению, все обнаруженные в культуральных жидкостях вещества на данном этапе исследований идентифицировать не удалось.

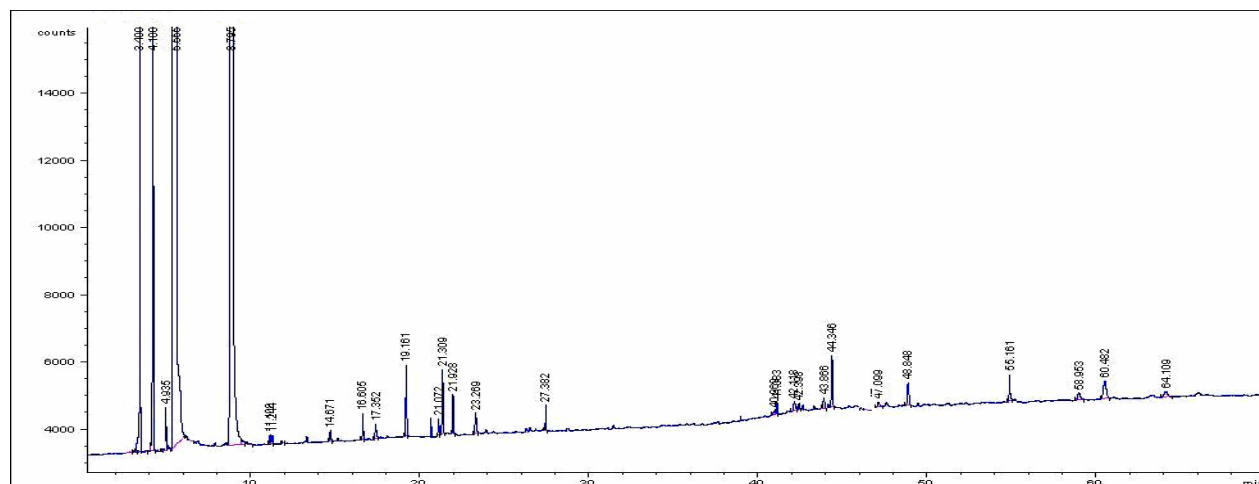


Рис. 2. Хроматограмма пробы, полученной из культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus*

Установлено, что во всех трех исследуемых культуральных жидкостях содержатся следующие органические кислоты:

- летучие (муравьиная, уксусная);
- нелетучие: монокарбоновые (молочная, пировиноградная), дикарбоновые (щавелево-уксусная, щавелевая, янтарная, винная), трикарбоновые (лимонная).

Метилловые эфиры обнаруженных летучих и нелетучих органических кислот элюировались в следующем порядке: муравьиной, уксусной, пировиноградной, молочной, щавелево-уксусной, щавелевой, янтарной, винной и лимонной кислот. В первую очередь элюируются эфиры монокарбоновых кислот, затем – дикарбоновых, в последнюю очередь – трикарбоновых.

Следует отметить, что в каждой культуральной жидкости содержание летучих органических кислот выше, чем содержание нелетучих. Соотношения индивидуальных как летучих, так и нелетучих кислот различны во всех исследуемых культуральных жидкостях.

Заключение. Основываясь на результатах данного этапа работы, можно говорить о том, что метод ТСХ позволил подтвердить наличие в культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* и штамма Г винной кислоты.

Разработана методика определения методом ГЖХ летучих и нелетучих органических кислот. Этот метод позволил установить, что во всех исследуемых культуральных жидкостях присутствуют следующие органические кислоты: летучие (муравьиная, уксусная); нелетучие: монокарбоновые (молочная, пировиноградная), дикарбоновые (щавелево-уксусная, щавелевая, янтарная, винная), трикарбоновые (лимонная).

Литература

1. Белканова, Н. П. Разрушение силоксанной связи кварца *Bacillus mucilaginosus* / Н. П. Белканова, Г. И. Каравайко, З. А. Авакян // Микробиология. – 1985. – № 1. – С. 27–30.
2. Власов, А. С. Биологические методы обогащения минерального сырья и технологических смесей при производстве керамики / А. С. Власов // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. – 1989. – № 3. – С. 155–165.
3. Каравайко, Г. И. Микробная деструкция силикатных минералов / Г. И. Каравайко // Труды ин-та микробиологии им. Виноградского. – М., 2004. – Вып. 12: Юбилейный сборник к 30-летию института. – С. 172–196.
4. Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture / Liu Wuxing [et al.] // Environmental Geochemistry and Health. – 2006. – № 28. – P. 133–140.
5. Малиновская, И. М. Влияние экзополисахарида *Bacillus mucilaginosus* на деструкцию хлорита и кварца в растворе органических кислот / И. М. Малиновская, В. С. Подгорский // Микробиологический журнал. – 1988. – Т. 50, № 5. – С. 21–25.
6. Куис, Л. В. Состав органических кислот в культуральной жидкости бактерий рода *Bacillus* / Л. В. Куис, Р. М. Маркевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 201–204.
7. Новый штамм бактерий рода *Bacillus* и его воздействие на качественные характеристики глины / Л. В. Куис [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 205–207.

М. Н. Шаптуренко, ст. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
А. В. Якимович, ст. науч. сотрудник Института овощеводства;
Т. В. Печковская, лаборант 2-й категории ИГиЦ НАН Беларуси;
В. Н. Леонтьев, доцент; Л. В. Хотылева, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси

ДНК-ГЕТЕРОГЕННОСТЬ КОЛЛЕКЦИИ КАПУСТЫ БЕЛОКОЧАННОЙ (BRASSICA OLERACEAE L.) НА ОСНОВЕ RAPD-МАРКЕРОВ

Studying of molecular-genetic heterogeneity of white cabbage collection on a basis polymerasic chain reaction with arbitrary primers. DNA-polymorphism of an experimental material is estimated. DNA-fingerprinting has allowed to carry out clustering of white cabbage samples and to select polymorphic groups of genotypes for using in hybridization.

Введение. Успех селекционной работы в значительной степени определяется не только использованием эффективных методов и схем селекционного процесса, наличием соответствующего исходного материала, но и степенью его генетической изученности. Это позволяет целенаправленно использовать сортовое разнообразие и подбирать комбинации скрещивания, что имеет первостепенное значение для повышения эффективности рекомбинационной селекции.

Развитие новых технологий улучшения качества и продуктивности растений во многом зависит от прогресса в исследовании полиморфизма макромолекул. Более эффективно дискриминировать генотипы позволяют ДНК-маркеры, так как они охватывают большую часть генома, включая структурную и неструктурную зоны. Для исследований геномной организации селективируемых форм в настоящее время используют методы ПЦР-анализа [1–3].

ПЦР-технология, основанная на амплификации участков ДНК, фланкированных олигонуклеотидными затравками, широко используется в различных направлениях исследований, в том числе генетике растений. С помощью методов ПЦР конструируют генетические карты, проводят генотипирование и анализ структуры популяций, картируют локусы количественных признаков, маркируют признаки [4, 5]. Различным аспектам применения ДНК-технологий посвящен ряд обзоров [1, 6].

Кооперативное использование ДНК-маркеров с методами классической генетики повышает разрешающую способность эксперимента, а выявление сцепления между молекулярными маркерами и характером проявления признака(ов) способно в значительной степени повысить эффективность отбора в селекции, при этом сократив экономические затраты. В связи с этим в прогрессивных странах ведется маркерсопутствующая селекция, где объединены усилия селекционеров и молекулярных биологов [7].

В основе метода ПЦР лежит способность фермента ДНК-полимеразы осуществлять на-

правленный синтез комплементарной цепи ДНК по имеющейся матрице одноцепочечной ДНК, наращивая олигонуклеотидную затравку (праймер), комплементарную участку этой матрицы. Каждая из вновь синтезированных копий ДНК может служить матрицей для новых копий ДНК в последующих циклах амплификации.

Наиболее простым и доступным является использование метода полимеразной цепной реакции с произвольными праймерами (RAPD – Random Amplified Polymorphic DNA), позволяющий анализировать некодирующие участки структурных генов и последовательности ДНК, отношение которых к структурным генам, как правило, неизвестно [8]. Метод отличается высокой технологичностью и возможностью проследить одновременно вариабельность большого числа локусов, что особенно ценно для генетического типирования линий и сортов растений.

Благодаря простоте и надежности метод используется для решения ряда задач при создании селекционно-значимых форм в биотехнологии и селекции. RAPD-анализ широко применяется для идентификации и паспортизации (сортов, линий, видов, клонов), установления филогенетических взаимоотношений между различными группами организмов, изучения генетического разнообразия популяций [9].

Целью настоящей работы было изучение молекулярно-генетической гетерогенности коллекции капусты белокочанной белорусской селекции.

Материалы и методы. Объектом исследования служили 20 линий капусты белокочанной: Er-5, Ep7ms, Br, Khar-4, Upt-8, Ant-1, Meg-S2, Rd8S2, Tr-6, Rus-5, Dt-46, I-34, Cm-3, Sf-1, Par-4, Par-9, Sus-1, Et-1, Dn-26, Et-3 из коллекции Института овощеводства.

Использовали методы полимеразной цепной реакции с произвольными праймерами (RAPD PCR).

ДНК выделяли из 7-дневных этиолированных проростков, гомогенизированных в лизирующем буфере, содержащем 0,05М ЭДТА; 0,1М трис-HCl pH 8,0; 0,5М NaCl; 1,25% SDS. Депротеинизировали смесью фенол – хлороформ, ДНК осаждали этанолом и растворяли до концентрации 10 нг/мкл.

Для полимеразной цепной реакции использовали 10-членные произвольные праймеры, синтезированные по аналогам фирмы Oregon Technology (OPA-01, OPA-02, OPA-03, OPA-20, OPA-06, OPB-01, OPW-01, OPW-02, OPW-04, OPW-05, OPW-06, OPW-08, OPW-11, OPW-13, OPW-15, OPK-08, OPT-08, OPW-09, OPW-10, OPW-15, P 336, P 37, P 46, P 53). Полимеразную цепную реакцию проводили в амплификаторе «Bio-Rad».

Реакционная смесь для проведения RAPD PCR объемом 20 μ l содержала: 0,2 mM каждого dNTP, 10 pM праймера, 2,5 mM $MgCl_2$, 10 ng ДНК, 0,15 ед. Taq-полимеразы в 1x буфере.

Генетические дистанции рассчитывали по Nei (Nei and Li, 1979):

$$GD_{xy} = 1 - \frac{2N_{xy}}{N_x + N_y},$$

где N_{xy} – число полиморфных фрагментов образца x и y ; N_x – число фрагментов образца x ; N_y – число фрагментов образца y .

Условия реакции амплификации:

- первая денатурация – 94°C 4 мин;
- 1–5 циклов – 94°C 1 мин, 35°C 2 мин, 72°C 2 мин;
- 40 циклов – 94°C 1 мин, 38–42°C 1,40 мин, 72°C 2 мин;
- заключительная элонгация – 72°C 6 мин.

Продукты амплификации разделяли в 1,8%-ном агарозном геле и фотодокументировали.

Кластеризацию экспериментального материала осуществляли методом UPGMA с помощью программного пакета Treeconw (version 1.3b). Достоверность проведенной кластеризации оценивали на основе bootstrap-анализа.

Результаты и их обсуждение. При проведении RAPD PCR с ДНК 30 образцов капусты белокочанной из коллекции РУП «Институт овощеводства» все праймеры эффективно обеспечивали синтез наборов ампликонов, число которых варьировалось от 2 до 13 в зависимости от праймера (рис. 1, 2). Основная зона распределения фрагментов располагалась в диапазоне от 200 до 1300 п. н. Общее количество различных по молекулярной массе ампликонов, генерируемых амплификацией участков

ДНК с произвольными праймерами, у анализируемых линий составило 208, из них 33 полиморфны (15,8%). Полиморфные фрагменты расценивали как единичные RAPD-локусы. Рассматривали присутствие-отсутствие продуктов амплификации.

Анализ внутримолекулярной гетерогенности ДНК позволил дискриминировать генотипы образцов капусты белокочанной. На основании анализа фрагментов, генерируемых в результате полимеразной цепной реакции, проведена оценка генетических взаимоотношений между образцами коллекции невзвешенным парногрупповым методом UPGMA (рис. 3).

В результате выделено два субкластера со сложной иерархией. В первый субкластер вошли линии Er-5, Ep7ms, Br, Har-4, Upt-8, Ant-1, Meg-S2, Rd8-S2, Tr-6, Rus-5, причем пары Er-5 и Ep7ms, Upt-8 и Ant-1, Tr-6 и Rus-5 образовали общие кластеры с удалением $GD = 0,2$. Второй субкластер составили парные кластеры линий Dt-46 и I-34, Cm-3 и Sf-1, Par-4 и Par-9, Sus-1 и Et-1. Селекционные образцы Et-3 и Dn-26 образовали внешние ветви с максимальным удалением (GD) 0,42 и 0,38 соответственно.

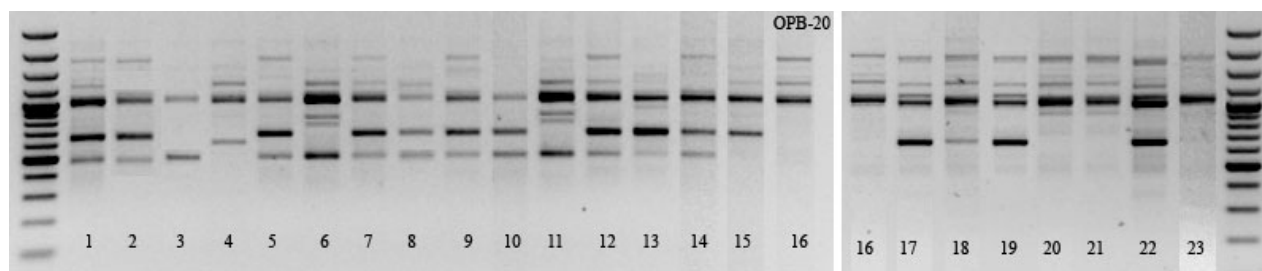


Рис. 1. Фингерпринтинг амплификации с праймером OPB-20

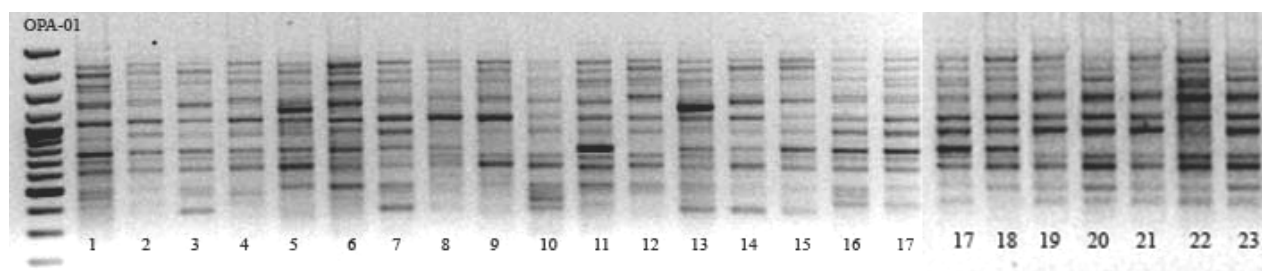


Рис. 2. Фингерпринтинг амплификации с праймером OPA-01

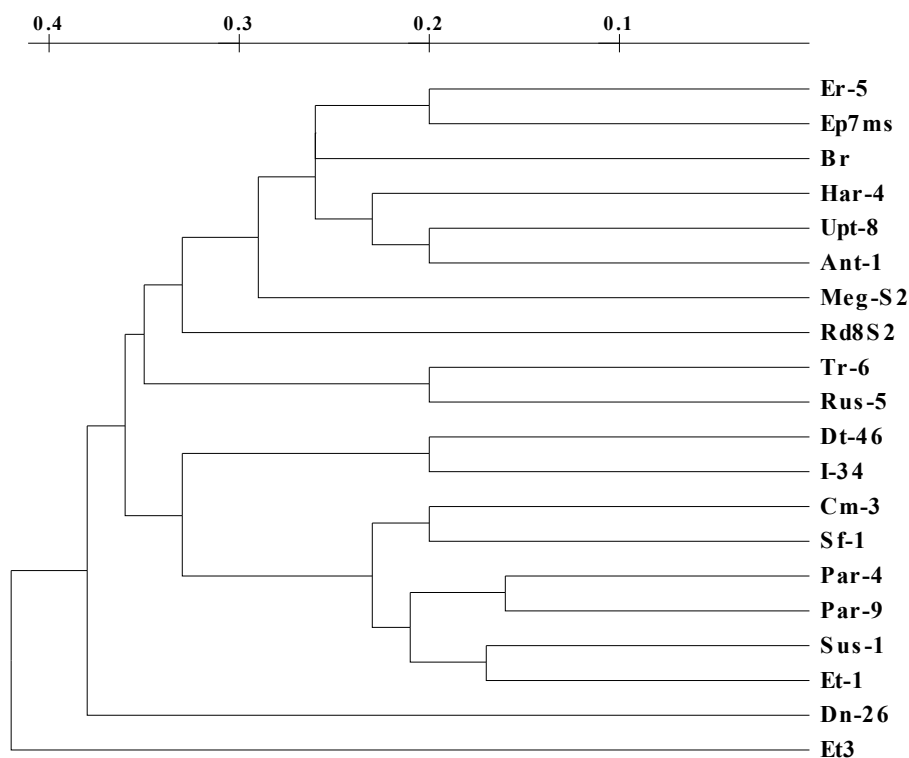


Рис. 3. Древоподобная кластеризация образцов капусты белокочанной, построенная на основе невзвешенного парногруппового метода (UPGMA)

Выводы. Полученные данные позволили выделить полиморфные группы, которые можно рекомендовать для использования в гетерозисной селекции (межгрупповые скрещивания – субкластеры I-II), а также линии Et-3 и Dn-26 как наиболее генетически удаленные для использования в качестве одного из компонентов скрещивания с группами I и II.

Литература

1. Использование ПЦР-анализа в генетико-селекционных исследованиях: науч.-метод. р-во / под ред. Ю. М. Сиволапа. – Киев: Аграрна наука, 1998. – 156 с.
2. Падутов, В. Е. Методы молекулярно-генетического анализа / В. Е. Падутов, О. Ю. Баранов, Е. В. Воропаев. – Минск: Юнипол, 2007. – 175 с.
3. Tingey, S. V. Genetic analysis with RAPD markers / S. V. Tingey, J. A. Rafalski, M. K. Hanafey // Plant. Mol. Biol. – 1994. – V. 81. – P. 491–498.
4. Farinho, M. SCAR and CAPS markers flanking the *Brassica oleraceae* L. Pp523 downy mildew resistance locus demarcate a genomic re-

gion syntetic to the top arm end of *Arabidopsis thaliana* L. chromosome 1 / M. Farinho, P. Coelho, A. Monteiro // Euphytica. – 2007. – V. 157. – P. 215–221.

5. Shen, J. Prediction of heterosis using QTLs for yield traits in rapeseed (*Brassica napus* L.) / J. Shen, T. Fu, G. Yang // Euphytica. – 2006. – V. 151. – P. 165–171.

6. Cardoza, V. Brassica Biotechnology: Progress in cellular and molecular biology / V. Cardoza, C. Stewart // In vitro Cell. Dev. Biol. Plant. – 2004. – V. 40. – P. 542–551.

7. Arunachalam, V. Marker-aided genetic divergence analysis in *Brassica* / V. Arunachalam, Sh. Verma, V. Sujata // J. Genetics. – 2005. – V. 84. – P. 123–130.

8. Календарь, Р. Н. Полимеразная цепная реакция с произвольными праймерами / Р. Н. Календарь, Ю. М. Сиволап // Биополимеры и клетка. – 1995. – № 3. – С. 55–65.

9. Lazaro, A. I. Genetic diversity in *Brassica oleraceae* L. (Crutifiraea) and wild relative (2n=18) using RAPD markers / A. Lazaro, I. Aguinagalde // Annals of Botany. – 1998. – V. 82. – P. 829–833.

О. А. Орловская, ст. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
Л. В. Корень, вед. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;
В. Н. Леонтьев, доцент; Л. В. Хотылева, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси

СОЗДАНИЕ НОВОГО ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ПШЕНИЦЫ ПОСРЕДСТВОМ ОТДАЛЕННОЙ ГИБРИДИЗАЦИИ В ТРИБЕ *TRITICEAE*

Tetraploid species (*T. persicum*, *T. dicoccum*, *T. dicoccoides*, *T. dicoccoides* K5199, *T. polonicum*, *T. turgidum*, $2n=28$) and diploid species *T. monococcum* ($2n=14$) of genus *Triticum* were involved in crosses with common wheat cultivars ($2n=42$) for enriching and improving *Triticum aestivum* gene pool. Thirty four crossing combinations (out of them 14 – direct and 20 – back crosses) were carried out. Common wheat relatives acted as both a maternal and paternal crossing component since a success of interspecific hybridization depends not only on species involved in hybridization, but also on a crossing direction. Seed setting ranged between 1,39 and 44,4%. The analysis of the obtained results has shown that, under crossing hexaploid and tetraploid wheats, fertilization proceeds more successfully when a pollinator is a multichromosomal species. However filling of set seeds was higher in those combinations where tetraploid species acted as a pollinator.

Введение. Пшеница – одна из основных продовольственных культур большинства стран мира – широко возделывается на территории Беларуси. В настоящее время для сельскохозяйственного производства нужны сорта пшеницы интенсивного типа, сочетающие комплекс хозяйственно ценных признаков и биологических свойств. Для нашей страны особое значение имеет постоянная и надежная устойчивость к неблагоприятным факторам среды: отечественные сорта должны обладать морозостойкостью, засухоустойчивостью, устойчивостью к вымоканию, выпреванию, прорастанию на корню и коротким вегетационным периодом. Для решения этой задачи большое значение имеет создание разнообразного генофонда, адаптированного к условиям выращивания. Еще Н. И. Вавилов подчеркивал, что для селекции пшеницы решающее значение имеет использование мирового разнообразия трибы *Triticeae*. Так, однозернянка культурная (*T. monococcum*, A^b) характеризуется иммунитетом к грибным болезням и весьма устойчива к полеганию. Некоторые образцы *T. monococcum* выделяются высоким содержанием белка в зерне (до 27,8%) и лизина в белке (до 2,78%) [1]. Тетраплоидные виды рода *Triticum* (*T. dicoccoides*, *T. dicoccum*, *T. persicum*, *T. polonicum*, *T. turgidum*, A^aB) малотребовательны к условиям произрастания, невосприимчивы ко многим заболеваниям, ряд форм имеет высокое содержание белка в зерне (до 26,9%) и хорошие физические свойства клейковины [2, 3]. Пшеница спельта (*T. spelta* L., A^aBD) – древний, почти исчезнувший из культуры вид – также обладает рядом полезных признаков: неприхотливость, устойчивость к избыточному увлажнению, способность давать долго не черствеющий хлеб, пригодность муки из спельты для изготовления кондитерских изделий [4]. Все эти свойства видов рода *Triticum* делают их ценным исходным материалом для селекции мягкой пшеницы. С целью обогащения и улучшения гено-

фонда культурных злаков получены гибриды сортов мягкой пшеницы с дикорастущими видами трибы *Triticeae*.

Материал и методы. Материалом для исследования послужили сорта мягкой пшеницы *T. aestivum*, $2n=42$ (Фестивальная, Белорусская 80, Саратовская 29, Ростань, Чайниз Спринг, Рассвет, Тома, Дарья) и виды рода *Triticum* разного уровня пloidности: диплоидный вид *T. monococcum*, $2n=14$, тетраплоидные виды (*T. persicum*, *T. dicoccum*, *T. dicoccoides*, *T. dicoccoides* K5199, *T. polonicum*, *T. turgidum*, $2n=28$), гексаплоидные виды (*T. spelta* K1731, *T. kiharae*, $2n=42$).

Проведено 45 комбинаций скрещивания (из них 18 – прямых, где в качестве материнского компонента использовали сородичей мягкой пшеницы, 27 – обратных, где они служили опылителем). Виды рода *Triticum* выступали в роли как материнского, так и отцовского компонентов скрещивания, поскольку успех межвидовой гибридизации зависит не только от видов, вовлекаемых в гибридизацию, но и от направления скрещивания [5]. Так, скрещиваемость двух распространенных в Венгрии сортов мягкой пшеницы Martonvasari 9, Martonvasari 15 с тетраплоидами *T. timopheevii* и *T. araraticum* была значительно выше в направлении $4x \times 6x$, чем в обратном [6]. Опыление проводили методом подстановки колосьев опылителя.

Результаты и обсуждение. Как видно из таблицы, из 45 проведенных комбинаций скрещивания в 34 комбинациях получены гибридные зерновки. Завязываемость зерновок колебалась в пределах 1,39–74,0%. Самый высокий процент завязываемости отмечен для комбинаций с *T. spelta* K1731, причем как в прямых (*T. spelta* K1731 $\times$ Саратовская 29, 55,26%), так и в обратных (Ростань $\times$ *T. spelta* K1731, 74,0%). Стабильно высокие значения по анализируемому показателю наблюдались при использовании в отдаленной гибридизации *T. persicum* K11899 (см. таблицу).

**Завязываемость семян при использовании видов
Triticum в скрещиваниях с *Triticum aestivum***

Комбинация скрещивания	Опылено цветков	Завязалось зерновок		Завязы- ваемость, %
		всего	без эндосперма	
<i>Triticum persicum</i> K11899 × Рассвет	86	32	0	37,21
<i>Triticum persicum</i> K11899 × Тома	90	19	1	21,11
<i>Triticum dicoccum</i> K45926 × Фестивальная	112	15	2	13,39
<i>Triticum dicoccum</i> K45926 × Белорусская 80	84	15	1	17,86
<i>Triticum dicoccum</i> K45926 × Рассвет	50	1	0	2,0
<i>Triticum dicoccum</i> K45926 × Тома	84	3	1	3,57
<i>Triticum spelta</i> K1731 × Фестивальная	48	0	0	0
<i>Triticum spelta</i> K1731 × Саратовская 29	38	21	0	55,26
<i>Triticum spelta</i> K1731 × Рассвет	64	15	0	23,44
<i>Triticum spelta</i> K1731 × Тома	74	15	0	20,27
<i>Triticum monococcum</i> K105 × Фестивальная	192	0	0	0
<i>Triticum monococcum</i> K105 × Саратовская 29	96	0	0	0
<i>Triticum monococcum</i> K105 × Белорусская 80	72	1	0	1,39
<i>Triticum monococcum</i> K105 × Чайниз Спринг	226	0	0	0
<i>Triticum monococcum</i> K105 × Дарья	168	1	0	0,6
<i>Triticum monococcum</i> K105 × Рассвет	44	0	0	0
<i>Triticum polonicum</i> × Рассвет	54	14	0	25,93
<i>Triticum polonicum</i> × Тома	46	16	0	34,78
Саратовская 29 × <i>Triticum persicum</i> K11899	48	13	0	27,08
Саратовская 29 × <i>Triticum dicoccoides</i>	28	3	0	10,71
Саратовская 29 × <i>Triticum dicoccoides</i> K5199	28	2	0	7,14
Саратовская 29 × <i>Triticum polonicum</i>	54	19	0	35,19
Саратовская 29 × <i>Triticum kiharae</i>	44	4	0	9,09
Росстань × <i>Triticum persicum</i> K11899	172	58	0	33,72
Росстань × <i>Triticum dicoccoides</i>	106	32	0	30,19
Росстань × <i>Triticum dicoccoides</i> K5199	78	19	0	24,36
Росстань × <i>Triticum spelta</i> K1731	50	37	0	74,0
Росстань × <i>Triticum turgidum</i>	40	0	0	0
Росстань × <i>Triticum kiharae</i>	70	2	0	2,86
Чайниз Спринг × <i>Triticum persicum</i> K11899	164	43	0	26,22
Чайниз Спринг × <i>Triticum dicoccoides</i>	44	5	0	11,36
Чайниз Спринг × <i>Triticum dicoccoides</i> K5199	22	0	0	0
Чайниз Спринг × <i>Triticum monococcum</i> K105	30	1	0	3,33
Чайниз Спринг × <i>Triticum polonicum</i>	52	0	0	0
Чайниз Спринг × <i>Triticum turgidum</i>	50	0	0	0
Чайниз Спринг × <i>Triticum kiharae</i>	56	1	0	1,79
Рассвет × <i>Triticum persicum</i> K11899	82	23	0	28,05
Рассвет × <i>Triticum dicoccoides</i> K5199	18	8	0	44,44
Рассвет × <i>Triticum spelta</i> K1731	54	9	0	16,67
Рассвет × <i>Triticum monococcum</i> K105	86	0	0	0
Рассвет × <i>Triticum turgidum</i>	44	0	0	0
Рассвет × <i>Triticum kiharae</i>	138	4	0	2,9
Тома × <i>Triticum persicum</i> K11899	200	19	0	9,5
Тома × <i>Triticum spelta</i> K1731	88	9	0	10,23
Тома × <i>Triticum polonicum</i>	52	2	0	3,85

Анализ полученных результатов показал, что при скрещивании гексаплоидных и тетраплоидных пшениц оплодотворение протекает более успешно, когда опылителем является многохромосомный вид. Так, в комбинации, где в качестве материнского компонента скрещивания использовали *T. persicum* K11899, а в качестве отцовского – сорт пшеницы Тома, завязываемость составила 21,11%, тогда как в обратной – только 9,5%. Однако выполненность завязавшихся зерновок выше в комбинациях, где в роли опылителя выступали тетраплоидные виды. Как видно из таблицы, ни в одной такой комбинации скрещивания не выявлено зерновок без эндосперма. В обратных же комбинациях зерновки были более морщинистые, с плохо выполненным эндоспермом, а у части – эндосперм практически отсутствовал. Использование биотехнологических методов *in vitro* в дальнейшем позволит сохранить полученный гибридный материал во всех комбинациях скрещивания.

Закключение. С целью обогащения и улучшения генофонда *Triticum aestivum* в скрещиваниях с сортами мягкой пшеницы были привлечены дикорастущие виды трибы *Triticeae* (*T. persicum*, *T. dicocum*, *T. dicoccoides*, *T. dicoccoides* K5199, *T. spelta* K1731, *T. monococcum*, *T. polonicum*, *T. turgidum*, *T. kiharae*). Проведено 45 комбинаций скрещиваний (из них 18 – прямых, 27 – обратных). Выявлено, что при скрещивании гексаплоидных (2n=42) и тетраплоидных (2n=28) пшениц оплодотворение протекает

более успешно, когда опылителем является многохромосомный вид. Выполненность завязавшихся зерновок, как правило, выше в комбинациях, где тетраплоидные виды рода *Triticum* выступают в роли опылителя.

Литература

1. Arseniuk, E. The effect of introgression of genetic information from *Triticum monococcum* on resistance of triticale to *Stagonospora nodorum* blotch / E. Arseniuk, W. Sodkiewicz // Proc. 4th Inter. Triticale Symp., Alberta, 26–31 July 1998. – Canada, 1998. – Vol. 1. – P. 312–318.
2. Nevo, E. Genetic resources of wild emmer, *Triticum dicoccoides*, for wheat improvement in the third millennium / E. Nevo // Israel J. Plant Sci., 2001. – Vol. 49. – P. 77–91.
3. Гончаров, Н. П. Сравнительная генетика пшениц и их сородичей / Н. П. Гончаров. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 252 с.
4. Пшеницы мира / под ред. акад. В. Ф. Дорофеева. – Л.: ВО Агропромиздат. Ленинград. отд-ние, 1987. – 560 с.
5. Дуброва, В. П. Жизнеспособность и плодovitость гибридов F₁ твердых и мягких пшениц в зависимости от условий выращивания / В. П. Дуброва // Вест. АН БССР. Сер. бiял. навук. – 1957. – № 2. – С. 47–60.
6. Faeshadfar, M. The crossability of different wheat (*T. aestivum* L.) genotypes with *T. Timopheevii* Zhuk., under two types of conditions / M. Faeshadfar, M. Molnar-Lang, J. Sutka // Cereal Res. Commun. – 1994. – Vol. 22, № 1–2. – P. 15–20.

К ВОПРОСУ О ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ НОРМИРОВАНИЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СЫРЬЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО В ХЛЕБОПЕКАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Main problem of breadmaking is a contamination of finished products owing to growth of undesirable microbiota. It is important to solve this problem by establishment of microbiological standards for raw and finished products, a compliance and control of established norms. Thus quantitative compositions of microbiota in basic raw and changing of it in process of baking were researched.

Введение. Зараженность патогенными микроорганизмами сырьевых ингредиентов, полуфабрикатов, применяемых при производстве хлебобулочных изделий, и непосредственно самой готовой продукции представляет опасность для здоровья человека. Употребление пораженного хлеба человеком или животными приводит к тяжелым заболеваниям, а именно: пневмонии, менингиту, эндокардиту, эндофтальмиту, артриту, остиомиелиту, а также к некоторым другим заболеваниям с летальным исходом [1].

Другой важной проблемой хлебопекарного производства является порча готовой продукции вследствие развития в ней нежелательной микрофлоры, что приводит к значительным экономическим потерям предприятий данной отрасли промышленности. Известно, что наибольший вред могут причинить спорообразующие бациллы (*Bacillus mesentericus* и *Bacillus subtilis*) и плесневые грибы родов *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium* и *Geotrichum*, а также их метаболиты [2]. Поэтому обеспечение безопасности выпускаемой продукции путем предотвращения развития в ней посторонних микроорганизмов – одна из важнейших задач хлебопекарных предприятий [1].

Для решения данной задачи немаловажное значение имеет установление микробиологических нормативов для сырья и готовой продукции, их соблюдение и контроль.

Анализ технических нормативных правовых актов Республики Беларусь и Российской Федерации [3, 4] показал отсутствие микробиологических норм для основного сырья (хлебопекарной муки) и большинства видов готовой продукции в хлебопекарной промышленности. Исключение составляют мучные изделия с начинками из продуктов животного и растительного происхождения (мяса, рыбы, морепродуктов, молочных продуктов, овощей, фруктов) и мука для производства продуктов для детского питания [4, 5].

Обобщение накопленного опыта в области микробиологического нормирования свидетельствует о том, что основным методом, применяемым в настоящее время для разработки нормативов, остается микробиологический анализ конкретных продуктов, изготовленных на предприятиях с хорошим санитарным уровнем производства [6–10]. Вместе с тем отечественными и

зарубежными исследователями отмечается сложность проблемы микробиологического нормирования пищевых продуктов. Подчеркивается, что для определения нормативов необходимо изучить состав продукта, его физико-химические свойства, микробиологические характеристики основных ингредиентов, влияние технологической обработки на микрофлору продукта, вероятность и последствия микробной загрязненности и роста микроорганизмов в процессе хранения [7, 8, 11–14].

Основная часть. Учитывая вышеизложенное, целью данной работы было изучение количественного состава микрофлоры основного сырья и изменение его в процессе производства хлебов заварных сортов.

Объекты исследований. В качестве объектов исследования были выбраны: мука ржаная и пшеничная, солод ржаной – представители основного сырья в хлебопечении; заварки и тесто, полуфабрикаты, получаемые при производстве заварных хлебов; хлеб «Нарочанский» – один из популярных в Беларуси видов заварных сортов хлеба. Отбор образцов для исследований осуществлялся на одном из хлебозаводов г. Минска в период с декабря 2007 г. по январь 2008 г. на следующих этапах технологического процесса изготовления хлеба «Нарочанский»:

- приготовление осахаренной заварки (мука ржаная сеяная, солод ржаной, осахаренная заварка);
- приготовление заквашенной заварки (заквашенная заварка);
- приготовление сброженной заварки (сброженная заварка);
- приготовление теста (мука пшеничная 1-го сорта, тесто);
- упаковка готовой продукции (хлеб «Нарочанский»).

Всего было исследовано 3 пробы готовой продукции, 12 проб сырьевых ингредиентов и 12 проб полуфабрикатов.

Методы исследований. В объектах исследования определяли следующие микробиологические показатели:

- количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ);

– содержание плесневых грибов и дрожжей.

Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов определяли двумя методами:

– по ГОСТ 10444.15–94 [15]. Для определения КМАФАнМ готовили смывы с отобранных образцов, затем по 1 см³ полученных смывов соответствующего разведения высевали глубинным методом в две параллельные чашки Петри с мясопептонным агаром. Посевы термостатировали в течение 72 ч при температуре 30°C;

– с использованием готовых микробиологических подложек для микробиологического контроля RIDA® COUNT (Total). Для определения КМАФАнМ вносили по 1 см³ полученных смывов соответствующего разведения на две параллельные подложки. Посевы термостатировали 48 ч при температуре 30°C.

Содержание плесневых грибов и дрожжей определяли в соответствии с ГОСТ 10444.12–88 [16]. С этой целью высевали по 1 см³ смыва из пробы соответствующего разведения в две параллельные чашки Петри с сусло-агаром или Сабуро-агаром, которые затем термостатировали при температуре 24°C в течение 5 сут.

Дополнительно изучали возможность использования люминометра системы «SystemSure II with Ultrasnap™ ATP» для оценки микробной загрязненности объектов исследования. Определение КМАФАнМ методом АТФ-биолуминесценции проводили следующим образом. В одноразовые устройства «Ultrasnap™ ATP» вносили 1 см³ смыва с исследуемых образцов продукции соответствующего разведения. После этого каждое устройство вначале активировали, а затем помещали в люминометр «SystemSure II» и по истечении одной минуты считывали результат.

Результаты исследований и их обсуждение.
Результаты исследований количественного со-

става микробиоты сырья стандартным методом представлены на рис. 1.

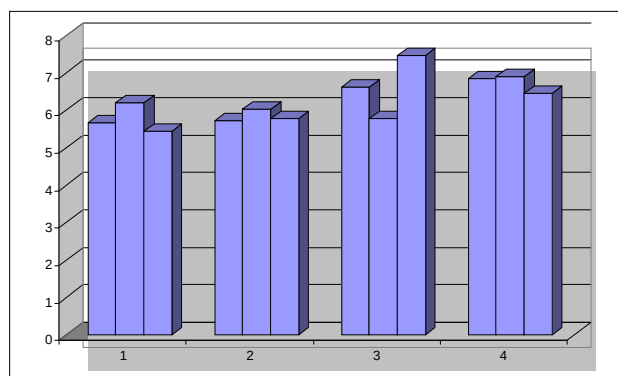
Как видно из представленных данных, уровень контаминации муки ржаной сеянной мезофильными бактериями не отличается от содержания в ней плесневых грибов и дрожжей и колеблется в пределах сотен тысяч – миллионов КОЕ в 1 г продукта.

Сравнение этих же микробиологических показателей для муки пшеничной свидетельствует о достаточно стабильном количестве мезофильных микроорганизмов (сотни тысяч КОЕ/г) и варьировании в широких пределах (от десятков тысяч до десятков миллионов КОЕ/г) содержания плесневых грибов и дрожжей.

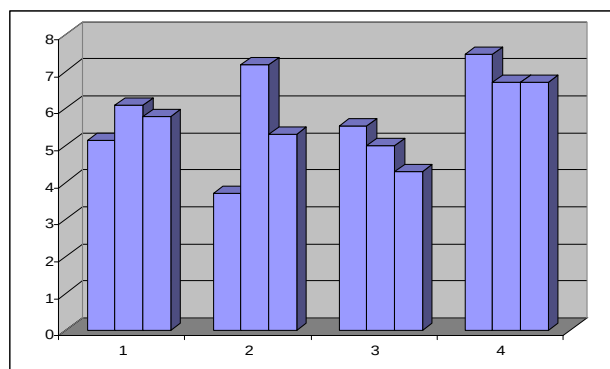
Эти данные могут быть свидетельством возможного нарушения влажностных режимов хранения отдельных партий муки пшеничной.

Анализ результатов микробиологических исследований образцов солода показал следующее. Количество мезофильных бактерий в 1 г солода ферментированного составляло сотни миллионов колониеобразующих единиц, а солода неферментированного – миллионы КОЕ. Уровень контаминации плесневыми грибами и дрожжами этих же сырьевых ингредиентов варьировал в пределах десятков – сотен тысяч и миллионов – десятков миллионов КОЕ/г продукта соответственно. Полученные данные свидетельствуют о предпочтительности применения (с точки зрения микробиологических показателей) солода ферментированного в производстве хлеба при условии строгого соблюдения режимов хранения данного сырьевого ингредиента.

Результаты исследований изменения количественного состава микробиоты основного сырья в процессе приготовления хлеба заварных сортов представлены на рис. 2 (стандартный метод).



а



б

Рис. 1. Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (а) и содержание плесневых грибов и дрожжей (б) в сырье:

1 – мука ржаная сеянная; 2 – мука пшеничная 1-го сорта;

3 – солод ржаной ферментированный; 4 – солод ржаной неферментированный

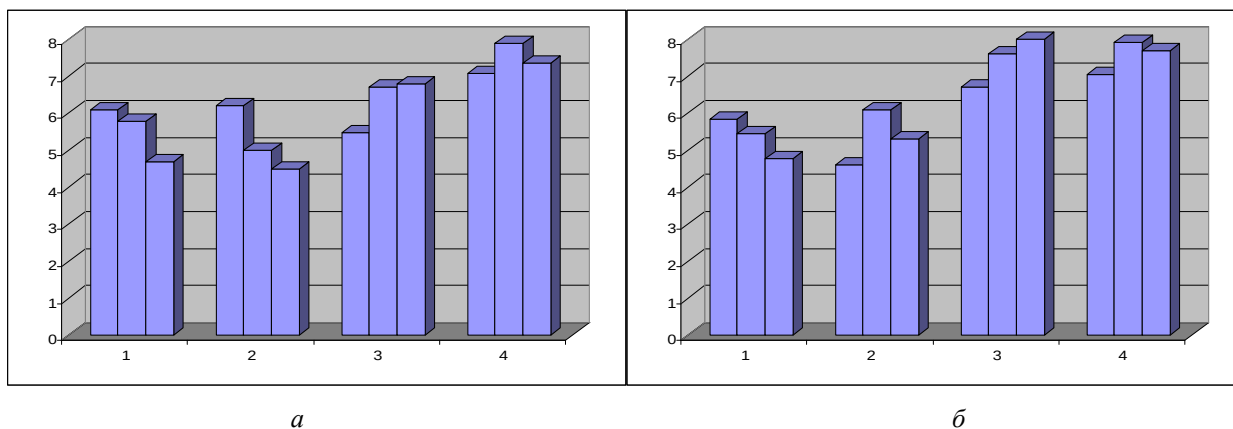


Рис. 2. Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (а) и дрожжей (б) в полуфабрикатах: 1 – осахаренная заварка; 2 – заквашенная заварка; 3 – сброженная заварка; 4 – тесто

На рис. 2 показано, что процесс осахаривания заварки приводит к снижению в среднем на 2 порядка количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, плесневых грибов и дрожжей по сравнению с их содержанием в основных сырьевых ингредиентах.

На стадии заквашивания видимых изменений в количественном составе микробиоты заквашенной заварки по сравнению с осахаренной нами не наблюдалось (рис. 2).

Показанный на рис. 2 значительный (на 2–3 порядка) рост микробиоты полуфабрикатов на этапах сбраживания заварки и получения теста происходил за счет развития полезных микроорганизмов, которые доминировали в микробиоте данных видов полуфабрикатов. Вместе с тем среди выделенных нами из посевов чистых культур микроорганизмов кроме дрожжей и молочнокислых бактерий были обнаружены и представители бациллярной микробиоты, которых традиционно относят к микроорганизмам порчи готовой продукции.

Результаты исследований КМАФАнМ и дрожжей в готовой продукции стандартным методом представлены на рис. 3.

Как видно из представленных на рис. 3 данных, количество мезофильных микроорга-

низмов и дрожжей в 1 г готовой продукции колебалось от нескольких сотен до десятков тысяч КОЕ. Плесневые грибы в исследованных образцах хлеба были обнаружены в количестве единичных КОЕ.

Таким образом, процесс выпечки способствовал снижению КМАФАнМ, содержания дрожжей и плесневых грибов в готовой продукции на 1–3 порядка по сравнению с аналогичными показателями в исходном сырье.

Для более детального изучения видового состава нежелательной микробиоты готовой продукции из посевов с образцов хлеба «Нарочанский» нами были выделены 14 чистых культур бактерий и плесневых грибов. Предварительные исследования показали наличие в исследованных образцах хлеба «Нарочанский» спорообразующих бактерий, способных к капсулированию.

На рис. 4 представлены фотографии готовых микробиологических подложек RИDА® COUNT (Total) с результатами посевов смывов с образца муки ржаной и хлеба «Нарочанский» после их термостатирования в течение 48 ч при температуре 30°C.

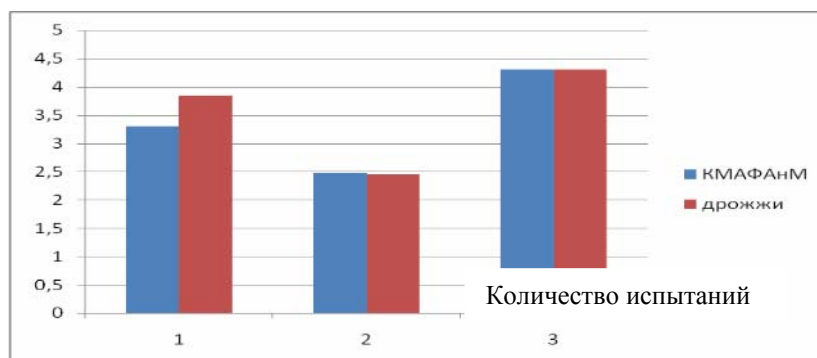


Рис. 3. Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов и содержание дрожжей в образцах хлеба «Нарочанский»

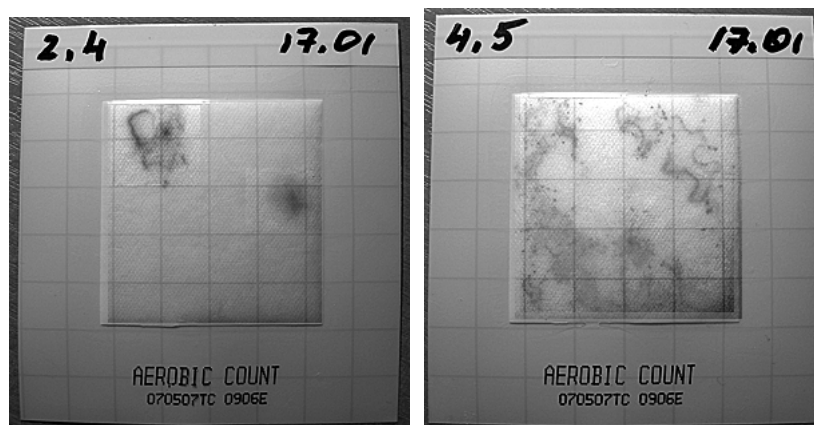


Рис. 4. Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в сырье и готовой продукции

Как видно из данных фотографий, подсчет выросших на питательной среде колоний представляет определенные сложности. Это обусловлено особенностями видового состава микробиоты объектов исследований, связанными с наличием микроорганизмов, склонных к ползучему росту. Аналогичная картина наблюдалась нами и при изучении мезофильной микробиоты всех остальных продуктов данным методом.

Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод о целесообразности дополнительных исследований в части минимизации выявленных нами отрицательных факторов в использовании готовых микробиологических подложек RIDA® COUNT (Total) для микробиологического контроля производства хлебопродуктов.

Результаты микробиологических испытаний объектов исследования методом АТФ-биолюминесценции и стандартным методом представлены в таблице.

Как видно из данных, представленных в таблице, показания прибора и результаты подсчета выросших на чашках Петри КОЕ различаются для некоторых образцов (тесто, сброженная и заквашенная заварки) в 3–44 раза. Такая разница в результатах может быть обусловлена присутствием в смывах с продукта немикробной (пищевой) АТФ. Данное предпо-

ложение подтверждается исследованиями сотрудников кафедры химической энзимологии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, которые работают над применением данного метода для оценки микробиологической обсемененности мясных продуктов [17].

Учитывая полученные данные, а также очевидные преимущества АТФ-люминиметрии для микробиологического контроля пищевых продуктов в режиме on-line, дальнейшие исследования целесообразно направить на адаптацию данного метода для хлебопекарных предприятий.

Заключение. Анализ результатов проведенных нами исследований позволяет сделать следующие выводы:

- количественный состав микробиоты основных сырьевых ингредиентов колебался в широких пределах: от сотен тысяч до десятков миллионов КОЕ в 1 г продукта, при этом уровень микробиологической обсемененности образцов солода был на 1–2 порядка выше, чем исследованных проб хлебопекарной муки;

- в процессе получения заварного хлеба происходило снижение количества микроорганизмов в сырье и полуфабрикатах до уровня сотен – десятков сотен КОЕ в 1 г готового продукта;

Таблица

Сравнительная оценка значений микробиологической обсемененности полуфабрикатов и готовой продукции при производстве хлеба «Нарочанский», полученных разными методами

Объект исследований	Разведение	Количество микроорганизмов, КОЕ/г	
		Показания люминометра	Подсчет КОЕ на чашках Петри
Осахаренная заварка	10^{-5}	2	5
Заквашенная заварка	10^{-4}	12	3
Сброженная заварка	10^{-5}	18	60
Тесто	10^{-5}	5	220
Хлеб «Нарочанский»	10^{-3}	46	20

- доминирующей микробиотой заварных хлебов являлись дрожжевые микроорганизмы;
- выявленная нежелательная микробиота была представлена бациллярными формами.

Полученные нами данные подтверждают результаты других авторов [1, 2, 11–14].

Изучение возможности использования современных экспрессных методов микробиологического контроля (готовых микробиологических подложек и АТФ-люминометрии) показало необходимость их модификации в части специальной подготовки проб сырья, полуфабрикатов и готовой продукции для их микробиологических исследований.

Таким образом, полученные нами данные указывают на целесообразность комплексных исследований в области количественного и видового состава микробиоты сырьевых ингредиентов и готовой продукции хлебопекарного производства для установления научно обоснованных микробиологических нормативов и разработки быстрых надежных методов их контроля.

Литература

1. Пашенко, Л. Е. Влияние лизоцима на микробиологическую чистоту хлебобулочных изделий / Л. Е. Пашенко, Я. Н. Коломникова // Хлебопродукты. – 2007. – № 8. – С. 42.
2. Юрко, М. Ю. Влияние замораживания на микробиологическую безопасность пшеничного хлеба / М. Ю. Юрко, В. И. Заикина // Хлебопечение России. – 2008. – № 6. – С. 31–32.
3. Зелинский, Г. С. О безопасности муки и крупы / Г. С. Зелинский // Хлебопродукты. – 2007. – № 6. – С. 6–7.
4. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов: СанПиН 2.3.2.1078-2001. – Введ. 01.08.99. – Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь: ПолиБиг, 1999. – 218 с.
5. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН 11 63 РБ 98. – Введ. 01.08.99. – Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь: ПолиБиг, 1999. – 218 с.
6. Microbiological Specifications for Foods. Report of a joint FAO/WHO Expert Consultation. – Roma, 1975. – 32 p.
7. Microbiological Specifications for Foods. Report of a joint FAO/WHO Expert Consultation. – Roma, 1977. – 38 p.
8. Microbiological Specifications for Foods. Report of a joint FAO/WHO Expert Consultation. – Roma, 1985. – 30 p.
9. Cox, L. Microbiological criteria in foods – factors affecting their establishment and validity / L. Cox // Food Sci. and Technol. Today. – 1995. – № 2. – P. 109–116.
10. Special issue on novel production practices and food quality: Symp. IFTEC, The Hague, The Netherlands, Nov. 15–18, 1992 // Food Rev. Int. – 1993. – № 3. – P. 359–360.
11. Микробиология, санитария и гигиена / К. А. Мудрецова-Висс [и др.]. – М.: Деловая литература, 2001. – С. 295–305.
12. Афанасьева, О. В. Микробиологический контроль хлебопекарного производства / О. В. Афанасьева. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – С. 51–64.
13. Жарикова, Г. Г. Микробиология продовольственных товаров. Санитария и гигиена / Г. Г. Жарикова. – М.: Академия, 2005. – С. 46–57.
14. Юсупова, Г. Г. Обеспечение микробиологической безопасности зерна, муки и хлеба / Г. Г. Юсупова, Л. А. Жидких // Хлебопечение России. – 2007. – № 2. – С. 26–27.
15. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов: ГОСТ 10444.15–94. – Введ. 01.07.96. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. – 12 с.
16. Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов: ГОСТ 10444.12–88. – Введ. 01.06.89. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1989. – 12 с.
17. Фрунджян, В. Г. Биолуминесцентное определение микробной загрязненности сырого рубленого мяса / В. Г. Фрунджян, В. С. Бабунова, Н. Н. Угарова // Вестник Московского университета. Сер. 2, Химия. – 2002. – Т. 43. – № 6. – С. 1.

Т. В. Никитинская, аспирант ИГиЦ НАН Беларуси;
В. З. Богдан, зав. лабораторией НИИ льна;
В. Г. Лугин, зав. лабораторией НИЛ ФХМИ БГТУ;
В. В. Титок, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ВОЛОКНА У ПОДВИДОВ ЛЬНА КУЛЬТУРНОГО (*LINUM USITATISSIMUM* L.)

Anatomic and morphological characteristics of 43 common flax cultivars of five subspecies (*subsp. elongatum*, *subsp. intermedium*, *subsp. humile*, *subsp. latifolium* and *subsp. crepitans*) were investigated. The applied combined approach including methods of electron and light microscopy makes it possible not only to obtain data on structural and functional differences in cells of elementary fibers, but also to reveal relationships between the parameters under study and distinction of fiber formation in common flax subspecies.

Введение. Лен культурный – это вторая по значению прядильная культура после хлопка. Так как льняное волокно вдвое крепче хлопкового, то много льняной пряжи идет на технические ткани (шпагат, веревки, брезент, мешковину, парусину и пр.).

Главный продуктивный орган прядильных льнов – стебель. Основную ценность в стебле имеют волокнистые пучки, которые относятся к механическим тканям, повышающим устойчивость стебля к полеганию, изгибам, переломам и т. п. Они состоят из плотно склеенных пектиновыми веществами элементарных волокон – длинных клеток веретенообразной формы с заостренными концами. Лубяные волокна льна принадлежат к числу наиболее длинных растительных клеток: они достигают нескольких сантиметров при коэффициенте прозенхимности (соотношение между длиной и шириной клетки) более 1000 [1].

Качество волокна зависит от длины, толщины и формы отдельных волокон, что и определяет его эластичность. Чем меньше варьирование величины диаметра, тем длиннее клетки волокна и лучше его качество. В настоящее время все вновь создаваемые сорта оцениваются по этим анатомическим показателям [2].

Вопросы, связанные с формированием, характером роста, развития и созревания элементарных волокон, важны не только с теоретической точки зрения для расшифровки важного аспекта биологии растительной клетки, но и в практическом плане – для решения задач, касающихся регуляции величины и качества урожая технического волокна [1, 3].

Цель данной работы – выявить зависимость признаков качества волокна от морфоанатомических показателей стебля у разных генотипов льна культурного.

Материал и методы. Нами исследовано 43 сорта льна культурного пяти подвидов (*subsp. elongatum*, *subsp. intermedium*, *subsp. humile*, *subsp. latifolium* и *subsp. crepitans*) [4, 5, 6] из коллекции ИГиЦ НАН Беларуси, которая

включала сорта отечественной и зарубежной селекции. Сорта льна культурного выращивались на территории Центрального ботанического сада НАН Беларуси.

Так как метод световой микроскопии недостаточно информативен для изучения тех структурных компонентов клеток лубяного волокна, которые лежат за пределами разрешающей способности, то при анализе коллекции использовали методы световой и сканирующей электронной микроскопии.

Для изучения анатомического строения стебля методом световой микроскопии использовали поперечные срезы, взятые на середине технической длины у 10 одинаковых по длине и толщине зрелых убранных растений. Отрезки стеблей 2–3 см фиксировали в размягчительной смеси спирт: вода: глицерин (1 : 1 : 1). Подсчет числа пучков, элементарных волокон и измерение диаметра среза и элементарных волокон производили с помощью светового микроскопа Amplival при увеличении 15×3,2, а подсчет числа пучков и элементарных волокон в пучке и на срезе и измерения диаметра элементарных волокон в пучке – при увеличении 15×16, с использованием компьютерной программы анализа изображений ImageTool 300.

Электронно-микроскопический анализ волокон растений льна осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV. Изображения поперечных срезов волокон получали в низковакуумном режиме работы электронного микроскопа с использованием детектора обратно отраженных электронов, что позволяло получать структуру образцов без нанесения проводящих покрытий.

Для получения очищенных элементарных волокон был использован химический метод, основанный на применении хелатирующих агентов и автоклавирования [7]. Сухие стебли льна, отрезки по 4–5 см из средней части 20–25 растений, погружали в дистиллированную воду (350 мл) с хелатирующими агентами (0,05 М ЭДТА в 0,05 М трис-буфере, pH 8,0). Фрагменты стеблей автоклавировали при 120°C в течение 30 мин, отмы-

вали в проточной воде и ополаскивали дистиллированной водой. Высушивание проводили в условиях 23°C в течение 2 дней, затем вычесывали для лучшего разделения элементарных волокон.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что качество волокна положительно коррелирует с длиной междоузлий и отрицательно с количеством волокна [8]. Также было выявлено, что слабое притенение способствовало увеличению длины растений (с 60 до 65 см), некоторому уменьшению диаметра стеблей, повышению процента выхода волокна из стебля [9].

В результате проведенных нами исследований было установлено, что у подвидов льна культурного (долгунцы, межеумки) увеличение технической длины растения приводило к увеличению диаметра и утолщению клеточной стенки волокна, у льна-кудряша и крупносемянного увеличение технической длины растения вело к уменьшению толщины клеточной стенки, а у крупносемянных льнов – и к уменьшению диаметра волокна (табл. 1). Также у трех подвидов льна (межеумки, курдюши, крупносемянные) была выявлена положительная корреляция между диаметром и толщиной клеточной стенки волокна, а у подвидов долгунцы, курдюши и крупносемянные была обнаружена достоверная положительная корреляция между диаметром стебля и диаметром волокна (табл. 1). У долгунцов и межеумков увеличение длины междоузлий вело к уменьшению диаметра волокна, у долгунцов – к уменьшению диаметра стебля, а у межеумков – к утолщению клеточной стенки

волокна. Также у межеумков техническая длина растения положительно коррелировала с длиной междоузлий, а увеличение диаметра стебля приводило к увеличению толщины клеточной стенки волокна (табл. 1).

Обработка электронных микроснимков поперечных срезов волокон льна разных подвидов проводилась с использованием полуавтоматического алгоритма системы анализа изображений AutoScan 3.0 (см. рисунок). Программа выдавала автоотчет по шести количественно-геометрическим признакам элементарного волокна: площадь, периметр, длина, ширина, округлость и фактор формы.

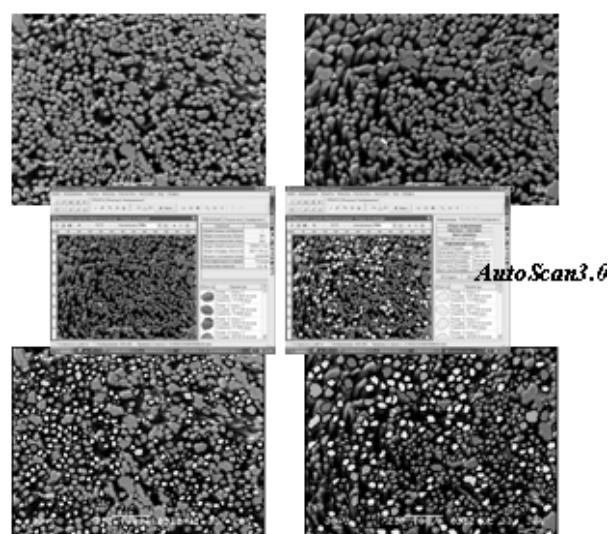


Рисунок. Пример анализа электронно-микроскопических изображений программным комплексом AutoScan 3.0

Таблица 1

Корреляции между анатомо-морфологическими параметрами у подвидов льна культурного

Признаки	Лен-долгунец	Лен-межеумок	Лен-кудряш	Лен крупносемянный
Техническая длина × длина междоузлий	0,49	0,66 *	0,17	0,45
Техническая длина × диаметр стебля	0,48	–0,51	–0,17	0,24
Техническая длина × диаметр волокна	0,87 *	0,69 *	–0,57	–0,67 *
Техническая длина × толщина клеточной стенки	0,85 *	0,89 *	–0,68 *	–0,76 *
Длина междоузлий × диаметр стебля	–0,97 *	–0,60	–0,55	0,41
Длина междоузлий × диаметр волокна	–0,70 *	–0,71 *	–0,34	–0,32
Длина междоузлий × толщина клеточной стенки	0,30	0,93 *	0,53	0,30
Диаметр стебля × диаметр волокна	0,85 *	–0,36	0,62 *	0,74 *
Диаметр стебля × толщина клеточной стенки	–0,06	–0,79 *	–0,32	–0,53
Диаметр волокна × толщина клеточной стенки	0,47	0,79	0,80 *	0,66 *

* $P \leq 0,05$.

Анализ полученных результатов выявил достоверные различия по исследуемым признакам (табл. 2). Значение площади поперечного среза лубяных волокон у анализируемых сортов колебалось в пределах от 103,60 мкм² (Славный 82, лен-долгунец) до 447,71 мкм² (К-4821, лен растрескивающийся). Наиболее высокие значения площади поперечного среза обнаружены у сорта К-4821 (447,71 мкм²) и сортов подвида лен крупносемянный K1210 (365,81 мкм²), Ocean (339,00 мкм²) и сорта Lirina (301,63 мкм², кудряш). Относительно низкими величинами этого параметра характеризовались сорта подвида лен-долгунец Славный 82 (103,60 мкм²), А-29 (150,65 мкм²), Блакит (185,93 мкм²) и сорта Leona (176,23 мкм²) и Culbert (199,30 мкм²) подвида лен-межеумок. Остальные изученные генотипы по величине этого признака занимали промежуточное положение, что подтверждается результатами, представленными в табл. 2.

Не менее важным показателем для характеристики волокна является периметр поперечного среза элементарного волокна. Высокие значения этого признака свидетельствует о более крупных (с утолщенной клеточной стенкой) волокнах, которые характеризуются низким качеством. Средние значения (50–69 мкм) периметра среза элементарного волокна харак-

терны для 37 сортов, у 4 генотипов этот показатель колебался в пределах 30–50 мкм, а у 2 образцов он достигал 69–80 мкм.

Известно, что у качественного волокна величины параметров длина и ширина поперечного среза элементарного волокна должны иметь достаточно близкие значения. В данной выборке сортов длина поперечного среза элементарного волокна изменялась от 13,48 мкм (у сорта Славный 82) до 77,81 мкм (у сорта К-4821), а ширина поперечного среза колебалась в пределах 10,42–20,28 мкм (у сортов Славный 82 и К-4821 соответственно) (табл. 2). Минимальная разница между параметрами длина и ширина были у сортов Блакит (2,85 мкм), А-29 (3,48 мкм), Славный 82 (3,06 мкм) подвида лен-долгунец, а максимальная – у сорта К-4821 (8,32 мкм) подвида лен растрескивающийся, сорта Ocean (7,62 мкм) подвида лен крупносемянный и сорта Ручеек (7,09 мкм) подвида лен-кудряш.

Качество технического волокна зависит от строения элементарных клеток. Если элементарные волокна не выровнены по диаметру на поперечном срезе, то это является свидетельством их низкого качества [8, 9]. Другими словами, у высококачественных сортов величина параметров округлость поперечного среза и фактор формы элементарных клеток должна приближаться к единице.

Таблица 2

Количественно-геометрические признаки элементарного волокна льна по данным электронной микроскопии

Сорт/подвид	Площадь, мкм ²	Периметр, мкм	Длина, мкм	Ширина, мкм	Округлость	Фактор формы
Блакит	185,93	49,45	17,24	14,39	1,04	0,92
А-29	150,65	46,43	16,36	12,88	1,10	0,86
Славный 82	103,60	37,48	13,48	10,42	1,07	0,87
Ariane	212,28	53,20	19,08	14,81	1,05	0,91
<i>subsp. elongatum</i> (среднее значение)	163,12	46,64	16,54	13,13	1,07	0,89
Koto	238,22	56,51	19,96	15,98	1,06	0,89
Leona	176,23	48,62	17,66	13,20	1,07	0,88
Cree	326,31	65,83	23,48	18,34	1,05	0,91
Norlin	205,44	52,63	19,28	14,19	1,06	0,89
Culbert	199,30	51,46	18,39	14,43	1,05	0,91
<i>subsp. intermedium</i> (среднее значение)	229,10	55,01	19,75	15,23	1,06	0,90
Ручеек	326,93	66,46	24,46	17,37	1,08	0,86
Lirina	301,63	62,39	22,45	17,07	1,06	0,89
<i>subsp. humile</i> (среднее значение)	314,28	64,43	23,46	17,22	1,07	0,88
Ocean	339,00	69,30	25,67	18,03	1,09	0,85
K1210	365,81	69,72	24,95	19,32	1,06	0,90
Endress Oljlen	283,01	61,78	22,53	16,51	1,07	0,88
<i>subsp. latifolium</i> (среднее значение)	329,27	66,93	24,38	17,95	1,07	0,88
К-4821 Чехия	447,71	77,81	28,80	20,28	1,07	0,87
<i>subsp. crepitans</i> (среднее значение)	421,06	76,54	26,98	18,90	1,08	0,86

Сравнительный анализ полученных результатов по критериям округлость и фактор формы существенных различий между подвидами не выявил. Значение признака округлость варьировало в пределах от 1,04 (Блакит) до 1,10 (А-29) и значение признака фактор формы – от 0,85 (Ocean) до 0,92 (Блакит).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования электронной микроскопии в сочетании с обработкой полученных изображений в программе AutoScan 3.0 для проведения сравнительного анализа перспективных сортов и скрининга уникальных генотипов льна культурного.

Заключение. Использование комплексного подхода, включающего методы электронной и световой микроскопии, позволило получить данные о структурно-функциональных различиях клеток элементарных волокон у подвидов льна культурного.

Оценка анатомо-морфологических признаков и выявление корреляционных зависимостей между исследованными характеристиками позволили выявить особенности формирования волокна у разных подвидов.

Литература

1. Стадии формирования лубяных волокон *Linum usitatissimum* (Linaceae) / Т. А. Горшкова [и др.] // Ботанический журнал. – 2003. – Т. 88, № 12. – С. 1–11.
2. Онтогенетическое развитие клеток волокна у разных генотипов льна-долгунца / Н. Л. Трухановец [и др.] // Доклады Нац. акад. наук Беларуси. – 2001. – Т. 45, № 2. – С. 86–89.
3. Ультраструктурный анализ лубяных волокон / В. В. Сальников [и др.] // Физиология растений. – 1993. – Т. 40, № 3. – С. 458–464.
4. Diederichsen, A. Phenotypic and molecular (RAPD) differentiation of four infraspecific groups of cultivated flax (*Linum usitatissimum* L. subsp. *usitatissimum*) / A. Diederichsen, Yong-Bi Fu // Genetic Resources and Crop Evolution. – 2006. – Vol. 53. – P. 77–90.
5. Diederichsen, A. Variation of cultivated flax (*Linum usitatissimum* L. subsp. *usitatissimum*) and its wild progenitor pale flax (subsp. *angustifolium* (Huds.) Thell.) / A. Diederichsen, K. Hammer // Genetic Resources and Crop Evolution. – 1995. – Vol. 42. – P. 263–272.
6. Лемеш, В. А. RAPD-анализ межвидового полиморфизма льна / В. А. Лемеш, М. В. Шут, Л. В. Хотылева // Вестник ВОГиС. – 2005. – Т. 9, № 4. – С. 490–494.
7. Improved method for fibre content and quality analysis and their application to flax genetic diversity investigations / M. J. A. van den Oever [et al.] // Industrial crop and products. – 2003. – Vol. 18. – P. 231–243.
8. Тихвинский, С. Ф. Методы оценки качества льняного волокна на первых этапах селекции / С. Ф. Тихвинский, С. В. Доронин, А. Н. Дудина // Вестник ВНИИЛК. – 2003. – № 1. – С. 73–75.
9. Тихвинский, С. Ф. Влияние различных факторов на анатомическое строение стебля льна-долгунца в связи с содержанием и качеством волокна: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук: 16.12.1968 / С. Ф. Тихвинский; НИИР им. Н. И. Вавилова. – Л., 1968. – 65 с.

Е. Н. Моргулец, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
И. А. Гончарова, ст. науч. сотрудник, канд. биол. наук,
руководитель группы по биоповреждениям Института микробиологии НАН Беларуси

ИЗУЧЕНИЕ БИОСТОЙКОСТИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ЭМАЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

The study is devoted biostability of binders and paintes based on such substances. Influence of biocide 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on on bioprotective property of nitrocellulose, postchlorinated polyvinyl chloride, natural drying oil and paints based on has been defind. It is revealad, If binder has fungitoxic property combined effect when biocide are added could be smaller than using binders without such property. Optimal concentrations of biocide have been determined. It is neccessary to add 0,1 weight part of biocide to nitrocellulose and postchlorinated polyvinyl chloride paintes, 0,3 weight part of biocide to linseed oil paints to inhibit fungus growth.

Введение. Микробиологические повреждение лакокрасочных покрытий – одни из часто встречающихся случаев биоповреждений. Основными агентами таких повреждений являются плесневые грибы. Растрескивание и отслаивание лакокрасочных защитных покрытий, шелушение и появление бугристости, образование пятен и сквозных точечных отверстий – характерные признаки грибного поражения [1]. Плесень не только вызывает порчу лакокрасочного покрытия, но и представляет серьезную опасность для здоровья людей. С наличием спор плесневых грибов в воздухе связан целый ряд заболеваний: микозы, бронхиальная астма, мигрени, риниты, отиты, сердечно-сосудистые нарушения и др. [2].

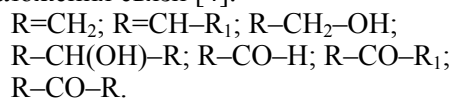
Для эффективной борьбы с плесневыми поражениями рекомендуется целая система мероприятий, включающая введение в лакокрасочные материалы антисептиков, которые при высыхании образуют покрытия с биоцидными свойствами. Несмотря на обилие биозащитных композиций на отечественном рынке, проблема защиты материалов от поражения плесневыми и дереворазрушающими грибами стоит очень остро, поскольку производимая продукция, очень часто характеризуется нестабильностью свойств. При разработке рецептур лакокрасочных материалов с биоцидными свойствами, как правило, не учитывается биостойкость самого материала.

Основная часть. Цель данной работы состоит в исследовании активности биоцида 2-н-октил-4-изотиазолин-3-она в пленкообразующих веществах (нитроцеллюлоза, перхлорвиниловая смола и натуральная олифа) и эмалях на их основе (НЦ-132П, ХВ-16 и МА-15).

В основу выбора объектов исследования легли следующие положения.

Биостойкость обуславливает, с одной стороны, химическое строение полимерного пленкообразователя и, с другой – его физические свойства как в неотвержденном, так и в отвержденном состоянии (набухаемость, влагоемкость, твердость, гладкость поверхности, пористость и др. [3].

Более подвержены биодеструкции пленкообразователи, содержащие доступные для биоразложения связи [4]:



Повышенная скорость высыхания пленкообразующего вещества играет положительную роль в обеспечении биостойкости защитного покрытия. Чем меньше поглощается влаги при отверждении, тем меньше в дальнейшем вероятность роста плесневых грибов. Увеличению грибоустойчивости способствует использование пленкообразующих веществ, дающих гладкие, ровные, блестящие пленки, поверхность которых труднее загрязняется в связи с отсутствием неровностей и шероховатостей [3]. Такие пленки дают лакокрасочные композиции на основе нитроцеллюлозных и перхлорвиниловых пленкообразователей. Поэтому для исследования были выбраны эмали на их основе НЦ-132П и ХВ-16 для внутренних и внешних работ по деревине, штукатурке, кирпичу и металлу.

В последнее время стал возрастать интерес к масляным краскам на основе натуральной олифы, несмотря на то что они имеют ряд недостатков. Полученные из масляных красок покрытия достаточно прочные, но не слишком твердые и обладают ограниченной устойчивостью к атмосферным воздействиям. Они относительно быстро теряют глянец (примерно через два года) и желтеют гораздо сильнее, чем другие пленкообразующие вещества, как на свету, так и в темноте, а также при повышенной температуре. Такие покрытия легко гидролизуются и поэтому не пригодны для использования в качестве верхнего слоя в условиях интенсивного атмосферного воздействия и химически агрессивных сред.

Из-за этих недостатков и относительно длительного времени сушки за последние 30 лет масляные краски потеряли свою значимость и почти полностью уступили свои позиции алкидным смолам, высыхание которых происходит значительно быстрее за счет окислитель-

ных процессов. Однако в настоящее время в связи с повышением требований к охране окружающей среды масляные краски стали объектом повышенного внимания производителей лакокрасочной продукции, поскольку такие лакокрасочные материалы являются «красками на натуральной основе». [5].

Объектом данного исследования была выбрана масляная краска МА-15 для наружных и внутренних работ по древесине и металлу.

Выбор биоцидов для лакокрасочных покрытий представляет определенные трудности. Поскольку традиционные высокоэффективные биоцидные препараты, ртуть и оловоорганические соединения, хлорированные фенолы представляют опасность для окружающей среды, их практически в настоящее время не применяют. В число соединений, характеризующихся высокой активностью в сочетании с относительно низкой токсичностью для человека, входят азотсодержащие гетероциклические соединения [5], в частности изотиазолиноны – вещества, обладающие широким спектром антимикробного действия. В качестве биоцидной добавки в системы вводили биоцид 2-н-октил-4-изотиазолин-3-он торговой марки АСТИЦИД 45.

Так как наибольшую опасность для сохранности свойств лакокрасочных покрытий представляет плесневое поражение, критерием биостойкости была выбрана фунгитоксичность по отношению к плесневым грибам.

Фунгитоксичные свойства пленкообразователей проверяли в Институте микробиологии НАН Беларуси с использованием экспресс-метода «агаровая сетка» [6]. Критерием фунгитоксичности служила лаг-фаза тест-культуры (*Aspergillus niger*), т. е. время от посева до начала активного роста гриба.

Лакокрасочные композиции получали путем введения в состав расчетного количества биоцида с последующим перемешиванием на бисерной мельнице. 2-н-Октил-4-изотиазолин-3-он хорошо совмещался с исследованными эмалями, при продолжительном хранении составы не расслаивались и хорошо формовались в пленки. Лакокрасочные материалы наносили на подложки и отверждали при комнатной температуре.

Результаты исследования представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1–3.

Из данных рис. 1 видно, что фунгицидная активность биоцидной добавки в композиции может варьироваться в зависимости от природы пленкообразователя. При добавлении 2-н-октил-4-изотиазолин-3-она к перхлорвиниловой смоле фунгитоксичность композиции возрастала по мере увеличении концентрации биоцида, однако полного подавления развития тест-культуры не наблюдалось даже при 0,5%-ном содержании биоцида (концентрация больше 0,5% не рекомендуется производителем).

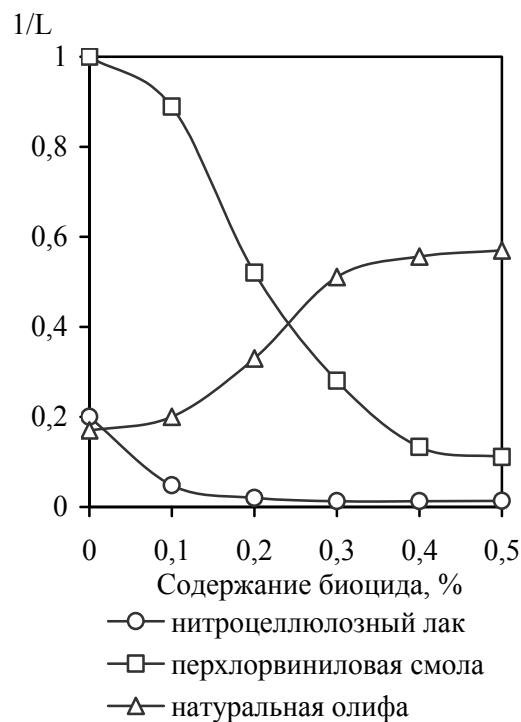


Рис. 1. Длительность, сут, лаг-фазы (L) гриба на агаровой сетке, нанесенной на пленкообразующие вещества с различным содержанием биоцида

В покрытии нитроцеллюлозы, которая сама проявила способность тормозить на некоторое время прорастание грибных спор (лаг-фаза составила 5 сут), рост гриба на поверхности пленки полностью ингибировался при добавлении 0,2% биоцида.

В варианте с натуральной олифой наблюдался противоположный эффект. Несмотря на проявленную пленкообразователем фунгитоксичность (лаг-фаза составила 5 сут), при добавлении биоцида наблюдалась стимуляция роста плесневого гриба. Установленный нами эффект требует отдельного изучения.

При изучении биостойкости эмалей на основе исследованных пленкообразователей (нитроцеллюлоза – НЦ-132П, перхлорвиниловая смола – ХВ-16, натуральная олифа – МА-15) 2-н-октил-4-изотиазолин-3-он вводили в эмали в тех же количествах.

Результаты испытаний показали, что в пигментированном лакокрасочном материале на основе нитроцеллюлозы фунгитоксичность снижается (на пленкообразователе лаг-фаза составила 5 сут, а на эмали – 1). Введение в НЦ-132П 0,1% АСТИЦИД 45 придает ей высокую биостойкость. В то же время в масляную краску на основе олифы, способную частично тормозить рост грибов и без биоцида, для придания биозащитных свойств необходимо введение значительно большего количества биоцида, чем для эмалей НЦ-132П и ХВ-16 (рис. 2).

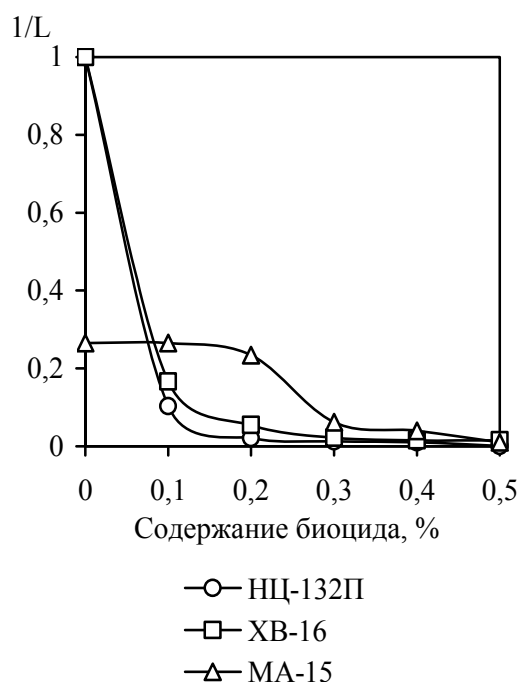


Рис. 2. Длительность, сут, лаг-фазы (L) гриба на агаровой сетке, нанесенной на эмали с различным содержанием биоцида

Для изучения влияния биоцида на эксплуатационные свойства лакокрасочных материалов и покрытий были использованы стандартные методики в соответствии с существующими стандартами ГОСТ и ISO.

При введении биоцида в количестве, способном полностью подавлять рост грибов, увеличилась твердость покрытия НЦ-132П, остальные параметры при этом не изменились (табл. 1).

Таблица 1

**Технические характеристики
эмали НЦ-132П**

Показатель	0% биоцида	0,1% биоцида
Внешний вид покрытия	Однородная, гладкая поверхность без посторонних включений	
Массовая доля нелетучих веществ, %	31,98	32,05
Время высыхания до степени 3 при $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, ч, не более	2	2
Твердость пленки по маятниковому прибору типа ТМЛ, отн. ед., не менее	0,15	0,18
Стойкость пленки к статическому воздействию воды, ч, не менее	1	1

Эксплуатационные параметры покрытия на основе эмали ХВ-16, содержащего 0,1% 2-н-октил-4-изотиазолин-3-она, не изменились с точностью измерения величин (табл. 2).

Таблица 2

**Технические характеристики
эмали ХВ-16**

Показатель	0% биоцида	0,1% биоцида
Внешний вид покрытия	Однородная, гладкая поверхность без посторонних включений	
Массовая доля нелетучих веществ, %	38,17	38,25
Время высыхания до степени 3 при $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, ч, не более	1,5	1,5
Твердость пленки по маятниковому прибору типа ТМЛ, отн. ед., не менее	0,2	0,2
Прочность пленки при ударе по прибору типа У-1А, см, не менее	50	48
Адгезия пленки, баллы, не более	2	2
Стойкость пленки к статическому воздействию воды, ч, не менее	24	24

Одним из важнейших параметров, определяющих долговечность покрытия, является адгезия, которая обуславливает сцепление пленки с подложкой. Введение 0,3% биоцида в лакокрасочную композицию позволило увеличить не только твердость, но и адгезию пленки на основе краски МА-15 (табл. 3).

Таблица 3

**Технические характеристики
эмали МА-15**

Показатель	0% биоцида	0,3% биоцида
Внешний вид покрытия	Однородная, гладкая поверхность без посторонних включений	
Массовая доля нелетучих веществ, %	42,90	43,17
Время высыхания до степени 3 при $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, ч, не более	22	22
Твердость пленки по маятниковому прибору типа ТМЛ, отн. ед., не менее	0,05	0,08
Адгезия пленки, баллы, не более	2	1
Стойкость пленки к статическому воздействию воды, ч, не менее	0,5	0,5

Заключение. Проведенные исследования показали, что в том случае, когда пленкообразователь сам обладает фунгитоксичностью, суммарный эффект при введении биоцида может быть ниже, чем при использовании нейтральной в данном отношении смолы. Примером такого пленкообразующего вещества является натуральная олифа.

Пигменты и наполнители могут оказывать как положительный, так и отрицательный эффект на биозащитные свойства покрытия. Так, эмаль НЦ-132П по сравнению с нитроцеллюлозным лаком менее фунгитоксична, но при введении биоцида в количестве 0,1% рост грибов полностью подавляется. Введение АСТICIDE 45 в перхлорвиниловую смолу в количестве 0,5% не подавило рост тест-культуры, однако наличие 0,1% биоцида в эмали позволило покрытию проявить биозащитные свойства. Введение 2-п-октил-4-изотиазолин-3-она в масляную краску в отличие от натуральной олифы не только не стимулирует рост грибов, но 0,3% биоцида в покрытии полностью ингибировал грибной рост.

Таким образом, при создании биоцидных композиций необходимо учитывать не только активность биоцидных добавок, но и биозащитные свойства самого лакокрасочного материала. Изучение активности антисептика в зависимости от химического состава лакокрасочного материала позволит подобрать оптимальный состав композиций, т. е. вводить мини-

мальное количество биоцида, тем самым снизить экологическую нагрузку и стоимость конечного продукта.

Литература

1. Скороходов, В. Д. Защита неметаллических строительных материалов от биокоррозии / В. Д. Скороходов, С. И. Шестакова. – М.: Высшая школа, 2004. – 204 с.
2. Verhoeff, A. P. Health risk assessment of fungi in the indoor environment / A. P. Verhoeff, H. A. Burge // *Annals of Allergy and Immunology*. – 1997. – Vol. 78. – P. 544–556.
3. Ильичев, В. Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В. Д. Ильичев, Б. В. Бочаров, М. В. Горленко. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
4. Легонькова, О. А. Анализ существующих представлений о биоразлагаемых полимерных материалах / О. А. Легонькова // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2006. – № 4. – С. 43.
5. Краски, покрытия и растворители / ред. Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ. под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
6. Гончарова, И. А. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов / И. А. Гончарова, А. Г. Мицкевич, Н. М. Ровбель // *Успехи медицинской микологии: материалы III Всерос. конгресса по мед. микологии*, М., 24–25 марта 2005 г. / Нац. акад. микологии. – М., 2005. – Т. 5. – С. 61–63.

Л. И. Антоновская, аспирант; И. С. Петреня, студент; Н. А. Белясова, доцент;
Г. А. Браницкий, зав. лабораторией НИИ ФХП БГУ;
В. А. Тарасевич, зав. лабораторией ИХНМ НАН Беларуси

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Working characteristics and the antimicrobial properties of empty-fiber ultrafiltering membranes with various biocidal additives, injected into composition of fibrils by the alternative means are explored. For an assessment of the antimicrobial properties of membrane samples, which have high extent of porosity and the difficult character of a surface, the adsorption method was used. This method allowing to estimate the degree of membrane resistance for bacterial colonization. It is shown, that the greatest productivity and the best stopping power are typical for membrane samples which were received by volume allocation of benzoate polyhexamethylenguanides in form mixture. However the best antimicrobial properties have membrane samples which were exposed to the long-term photochemical reduction on its surfaces of ions of silver. The SEM analyses of membrane samples is revealed the decrease of their microporosity as a result of sedimentation of the disperse deposits of silver on its surfaces.

Введение. Мембранная технология является одной из самых прогрессивных и современных технологий выделения и очистки веществ, она находит все большее применение в химической, пищевой и фармацевтической промышленности [1]. Мембранные процессы отличаются относительной простотой аппаратного оформления и большой производительностью. Определяющие характеристики эффективной работы мембранных ультрафильтрационных систем – гидродинамическая проницаемость и молекулярно-массовый предел задержания. Еще одним, не менее важным, свойством ультрафильтрационных систем, обеспечивающим их длительную и эффективную эксплуатацию, является способность противостоять биообрастаниям. Чтобы добиться этого в состав полволоконных мембран вводят различные антимикробные добавки.

Целью данной работы являлось исследование антимикробных и эксплуатационных свойств полволоконных ультрафильтрационных мембран, содержащих различные биоцидные добавки, введенные в состав волокон несколькими альтернативными способами.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования служили полволоконные ультрафильтрационные мембранные элементы (ПВУМ), разработанные в ГНУ «Институт физико-органической химии» Национальной академии наук Беларуси. Данные элементы являются основой создания ультрафильтрационных разделительных аппаратов (рис. 1), которые широко используются для выделения и очистки пищевых и медицинских препаратов.

Производительность и задерживающую способность ПВУМ определяли стандартными методами [2], электронно-микроскопическое исследование поверхностей мембран осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа ЭМ LEO-1420.

Для исследования антимикробных свойств ПВУМ использовали разработанный ранее ад-

сорбционный метод [3], в котором в качестве тест-культуры выступали грамположительные факультативно-анаэробные молочнокислые бактерии *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* 411 из коллекции кафедр биотехнологии и биоэкологии БГТУ.



Рис. 1. Ультрафильтрационные разделительные аппараты

Результаты и их обсуждение. Агенты, изменяющие структуру и свойства ПВУМ, вводили в волокно двумя принципиально различающимися методами: путем их добавления в формовочный раствор (смесь полиэтиленгликоля и диметилацетамида) либо в ходе поверхностно-объемной обработки сформованного волокна.

В табл. 1 приведены эксплуатационные характеристики полволоконных ультрафильтрационных мембран с объемным (-об.) и поверхностным (-пов.) распределением различных модификаторов.

Анализируя результаты исследований, представленные в табл. 1, можно сделать заключение о том, что структура селективного слоя оказывает влияние на гидравлические характеристики исследуемых образцов. Однако действие объемной модификации ПВУМ не только проявляется в структурном изменении мембранного слоя, но и обеспечивает формирование полволоконных микрофильтров с различными конструктивными особенностями, которые сказываются на транспортных характеристиках.

Таблица 1
**Сопоставительные характеристики
образцов ПВУМ
с разными модификаторами**

Образец ПВУМ	Модификатор	Производительность по воде, л/(м ² ·ч)	Задерживающая способность по ПВП40000, %
К	Отсутствует	480	10
1-об.	АС-300	710	20
2-об.	АС-300, серебро	260	60
3-об.	БПГМГ	750	15
4-пов.	АС + Ag ⁺ , CH ₂ O	120	60
5-пов.	БПГМГ + Ag ⁺ + свет	–	–

Примечание. Для объемного распределения в качестве модификаторов использовали аэросил (АС-300) с удельной поверхностью 300 м²/г; БПГМГ – 1,25% бензоат полигексаметиленгуанидина. В качестве контроля (К) взяли исходное волокно, сформованное фильерным методом из раствора полисульфона в смеси полиэтиленгликоля и диметилацетамида. (–) – данные не получены.

На рис. 2 представлены фотографии наружной поверхности образцов 2 и 3, которые наиболее резко отличаются по фильтрующим характеристикам.

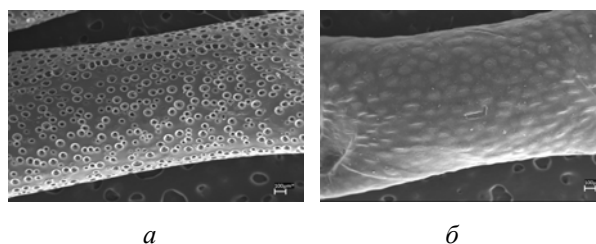


Рис. 2. Структура поверхностей пористой основы ПВУМ с объемным распределением модификаторов: а – модификатор БПГМГ; б – модификатор АС-300 и серебро

Как следует из результатов, представленных в табл. 1, лучшей производительностью по воде обладает образец 3 ПВУМ, модифицированный объемным введением раствора бензоата полигексаметиленгуанидина. При формировании этого волокна в структуре пористой основы образуются многочисленные глубокие макропоры (до 75 мкм), выходящие на поверхность (рис. 2, а). Эти поры значительно облегчают процесс прохождения фильтрата и, таким образом, положительно влияют на производительность фильтрующей конструкции.

На рис. 2, б представлена структура поверхности образца ПВУМ, имеющего минимальную производительность (табл. 1, образец 2). Средний размер пор, наблюдаемых на его поверхности, примерно в 10 раз меньше, чем на поверхности образца 3. Очевидно, что микрофильтр с подобной структурой поверхности не способен обеспечить высокую производительность, однако он имеет наиболее эффективную задерживающую способность по поливинилпирролидону ПВП40000 (табл. 1).

Поверхностная модификация полых волокон на основе полисульфона в растворах, содержащих ионы Ag⁺, проводилась с целью придания ПВУМ бактерицидных свойств, для предотвращения их микробиологического обрастания при длительной эксплуатации.

Исследование способности образцов ПВУМ противостоять биообрастаниям производили с помощью разработанного ранее адсорбционного метода [3], который, однако, был существенно модифицирован в части определения метаболической активности тест-культуры. Вместо косвенного способа регистрации количества накопленной в культуральной жидкости молочной кислоты в данном исследовании разработали иной подход, заключающийся в титрометрическом определении содержания лактата.

Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о закономерном увеличении содержания лактата в клеточных суспензиях при росте в них численности бактериальных клеток. При этом следует напомнить, что, согласно условиям эксперимента [3], определяемые в суспензиях жизнеспособные клетки являются «потомками» адсорбированных на поверхности образцов ПВУМ бактерий. Иными словами, усиление антимикробных свойств исследуемых волокон коррелирует с уменьшением числа жизнеспособных бактерий на их поверхности и, следовательно, со снижением численности свободно суспендированных клеток, которые образуются в процессе деления иммобилизованных на волокне бактерий.

Пропорционально снижению численности жизнеспособных клеток тест-культуры уменьшается и содержание лактата в культуральных жидкостях, что отражает процесс ингибирования метаболической активности микробных популяций. Поскольку в качестве индикаторных микроорганизмов в исследовании использованы молочнокислые бактерии *Lactococcus lactis*, единственным способом метаболизма которых является гомоферментативное молочнокислое брожение, можно утверждать, что различия в содержании лактата в суспензиях являются отражением степени защищенности образцов ПВУМ от микробной колонизации.

Таблица 2
Антимикробные свойства образцов
половолоконных мембран

Длительность инкубирования, ч	Образец ПВУМ	Содержание лактата в суспензии, ммоль/л	Содержание клеток в суспензии, КОЕ/мл
0	К	11,5	$8,2 \cdot 10^3$
	1	11,0	$6,5 \cdot 10^3$
	2	11,0	$3,3 \cdot 10^3$
	3	11,0	$5,1 \cdot 10^3$
	4	11,0	$2,7 \cdot 10^3$
	5	11,0	$2,4 \cdot 10^3$
5	К	18,5	$1,8 \cdot 10^8$
	1	16,5	$8,8 \cdot 10^7$
	2	12,5	$6,9 \cdot 10^4$
	3	13,0	$3,1 \cdot 10^5$
	4	12,0	$4,6 \cdot 10^4$
	5	11,5	$6,9 \cdot 10^3$

В результате проведенных на данном этапе исследований по поверхностной модификации ПВУМ с объемным распределением неорганических агентов установлено, что более перспективным является использование волокна, для получения которого в формовочный раствор вводился только аэросил (АС-300). Последующая обработка волокна, связанная с осаждением на его поверхности серебра, позволяет достичь наилучшей антимикробной активности при менее ощутимой потере производительности, связанной, прежде всего, с уменьшением микропористости мембранного слоя благодаря присутствию дисперсных осадков серебра.

Структура осадков серебра на поверхности ПВУМ, обладающего наилучшими антимикробными свойствами в сравнении с образцами данной серии, представлена на рис. 3.

Модификация поверхности (в данном случае образца 4) осуществлялась его обработкой в растворе AgNO_3 и далее – CH_2O .

Поверхностной модификации подвергались также волокна, для получения которых в формовочный раствор вводился бензоат полигексаметиленгуанидина. Следует отметить, что само по себе введение данного агента в объем волокна на стадии его получения с целью придания бактерицидных свойств ПВУМ не является эффективным. Однако конструкционные особенности получаемого волокна (рис. 2, а), обеспечивающие высокую гидродинамическую производительность (табл. 1) и

облегченный доступ комплексов серебра в объем фильтрующего материала, делают перспективным его рассмотрение в качестве основы для создания бактерицидных ПВУМ.

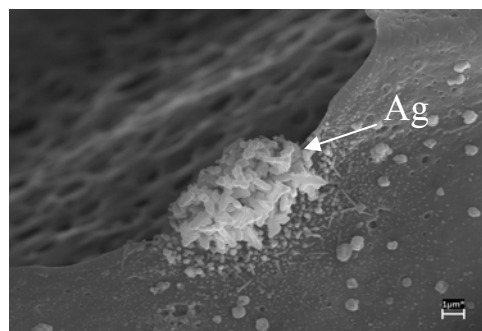


Рис. 3. Структура осадков серебра на поверхностях ПВУМ

Как показали проведенные исследования, гидродинамические характеристики ПВУМ существенно снижаются при всех исследованных способах осаждения серебра, что связано, прежде всего, со структурными изменениями селективного слоя.

Наиболее выраженными антибактериальными свойствами обладает образец 5, полученный с использованием длительного фотохимического восстановления ионов серебра на поверхности волокна. Присутствие продукта восстановления (металлического серебра) легко регистрируется с помощью сканирующей электронной микроскопии в виде агрегатов из достаточно хорошо ограненных микрокристаллов.

Заключение. Таким образом, если сочетать антимикробную активность с приемлемыми фильтрационными характеристиками, то в качестве наиболее перспективных для практики следует рассматривать образцы ПВУМ, полученные объемным введением бензоата ПГМГ.

Работа выполнена в рамках финансируемого задания «Синтез и исследование биоцидов широкого спектра действия на основе производных гуанидина для защиты вегетирующих сельскохозяйственных растений» ГПОФИ «Биорациональные пестициды»

Литература

1. Baker, J. S. Biofouling in membrane systems – A review / J. S. Baker, L. Y. Dudley // Desalination. – 1998. – V. 118. – P. 81–90.
2. Лабораторный метод формования ультрафильтрационных полых волокон / Е. С. Варсолован [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2004. – Т. 9, № 2. – С. 86–90.
3. Совершенствование методов оценки антимикробных свойств материалов и изделий / Л. И. Антоновская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып XV. – С. 212–215.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ КОРНЕПЛОДОВ МОРКОВИ

Nitrate are currently a major environmental and public health problem. Nitrate is therefore present in almost all vegetables we eat, and it is not therefore a “new” chemical contaminant (unlike for example PCBs) but one to which man has been exposed throughout evolution. A number of factors are known to influence nitrate concentrations in vegetables, including length of storage, season, light intensity and temperature. The subject-matter of this work is the investigate concentration of nitrate ion in the carrot various botanical sort and size, which storage from different condition.

Введение. Хранение овощей – важный технологический процесс, от эффективности которого зависит бесперебойное снабжение в зимне-весенний период населения Республики Беларусь ценным источником витаминов и минеральных веществ, а перерабатывающих предприятий – качественным сырьем для производства разнообразной продукции.

В процессе хранения должны быть решены следующие задачи:

- 1) обеспечение безопасности овощного сырья на протяжении всего периода хранения;
- 2) сокращение количественных потерь хранящегося сырья;
- 3) снижение потерь питательных веществ, в том числе и биологически активных.

И если последние две задачи успешно решаются в хозяйствах и предприятиях, осуществляющих хранение овощного сырья, то проблема обеспечения безопасности до сих пор остается актуальной. Это подтверждается многочисленными научными публикациями. При этом особое внимание уделено изучению влияния различных факторов, в том числе режимов хранения, на накопление нитратов в овощах [1–13].

Согласно данным А. Ф. Доронина, С. Ф. Покровской, Н. Н. Букатарь, Bozena Sozanka, Elżbieta Sikora, J. Siciliano и др., в процессе хранения моркови концентрация нитратов снижалась в пределах от 25 до 62% относительно исходного уровня [1–7].

Вместе с тем F. Gnaegi и др. на протяжении восьми месяцев хранения моркови наблюдали увеличение концентрации рассматриваемого ксенобиотика [8]. Увеличение уровня нитратов в хранящейся моркови отмечалось также в работах В. С. Колодязной и М. И. Федюковича [4, 9].

Кроме того, результаты, полученные О. И. Цыганенко с соавт. [10] на основании ежемесячных исследований уровня нитратов в хранящейся моркови, свидетельствовали о циклических колебаниях ксенобиотика, а именно: снижении в январе и феврале и увеличении в декабре и марте. Аналогичные данные были получены также исследователями M. Crobegna и S. Skucinski [11].

Влияние температуры окружающей среды на динамику нитратов в процессе хранения морко-

ви изучали ученые Чехословакии и Японии, которые обнаружили, что при повышении температуры в пределах 20–28°C содержание нитратов резко увеличивалось уже через 24 ч [12].

Данные о влиянии исходного уровня нитратов в моркови на их динамику приведены в работе E. Racz [13], в которой отмечалось, что при первоначально высоком уровне снижение концентрации ксенобиотика к концу периода хранения было максимальным. Вместе с тем в моркови со средним исходным уровнем нитратов концентрация данного ксенобиотика практически не изменялась в процессе хранения корнеплодов.

Информация об изменении содержания нитратов в хранившихся корнеплодах разных ботанических сортов и геометрических размеров в изученной нами литературе отсутствует.

Таким образом, имеющаяся к настоящему времени информация о динамике нитратов в овощах при их хранении носит фрагментарный, а иногда и противоречивый характер. Поэтому необходимы дополнительные исследования факторов, влияющих на изменение уровня данного ксенобиотика в хранящемся овощном сырье.

Целью данной работы было изучение динамики содержания нитратов в процессе хранения корнеплодов моркови.

Материалы и методы исследований. Объектом исследования служила морковь разных геометрических размеров [14] и ботанических сортов – Витаминная 6, Долянка, Московская, Нантская, Рига и Шантане, выращенная сельскохозяйственными предприятиями Минской, Брестской и Витебской областей в 2001–2006 гг.

Всего было исследовано 54 образца свежееубранной и 218 образцов хранившейся моркови.

Отбор образцов для исследований осуществляли в соответствии с СТБ 1036 [15] и ГОСТ 26313 [16].

От каждой партии плодовоовощного сырья, в том числе в процессе его хранения, отбирали отдельную объединенную пробу, состоящую из не менее 12 точечных проб, методом двойного конверта.

Выборки, взятые по вышеописанным методам, использовали для составления средней

пробы, из которой путем сокращения отбирали лабораторную пробу.

Периодичность отбора проб варьировалась в пределах 26–28 дней. Для изучения влияния повышенных температур окружающей среды на динамику нитратов моркови в процессе хранения отбор образцов осуществляли с периодичностью 14 дней.

Для определения содержания нитратов использовали стандартные методы по ГОСТ 29270 [17]:

1) ионометрический, основанный на извлечении нитратов из анализируемого материала раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением их концентрации в полученной вытяжке с помощью ионселективного нитратного электрода.

Нижний предел обнаружения нитратов – 6 мг на 1 дм³ анализируемого раствора. Предел надежного определения нитратов в анализируемой пробе – 12 мг/кг [18];

2) фотометрический, основанный на экстракции нитратов водой, очистке экстракта, восстановлении нитратов до нитритов на кадмиевой колонке с последующим фотометрическим измерением интенсивности окраски азосоединения, образующегося при взаимодействии нитритов с ароматическими аминами.

Нижний предел обнаружения нитратов – 0,03 мг на 1 см³ колориметрируемого раствора. Нижний предел определения нитратов в анализируемой пробе – 1,5 мг NO₃/кг [18].

Фотометрический метод, учитывая его более высокую чувствительность, применяли для определения содержания нитратов в образцах с их низкой концентрацией (до 100 мг/кг).

Все результаты измерений, полученные в процессе экспериментальных исследований, приведены в соответствие с Международной системой единиц и обработаны статистически согласно основным требованиям, предъявляемым к описательной статистике [19].

Для изучаемого показателя безопасности определяли средние арифметические значения (x_{cp}), среднее квадратическое отклонение (S_x) и среднюю ошибку ($S_{x(cp)}$).

Оценку достоверности различий между двумя выборочными совокупностями проводили по t-критерию Стьюдента при значимости $p > 95\%$ [19].

Кривые, отражающие динамику в процессе хранения моркови, строили по данным, рассчитанным с вероятностью достоверности $p = 0,95$. С этим же уровнем вероятности рассчитаны все статистические характеристики, приведенные в работе.

Результаты исследований. Изменение содержания нитратов в моркови с разными сроками хранения в стандартных условиях. Ре-

зультаты, полученные в ходе исследования содержания нитратов в моркови ботанических сортов, традиционно выращиваемых на территории Республики Беларусь, хранившейся не более 2 мес при температуре 0–1°C, представлены на рис. 1.



Рис. 1. Динамика содержания нитратов в процессе хранения моркови сортов Витаминная 6, Нантская и Шантане при температуре 0–1°C

Из данных рис. 1 видно, что исходная концентрация нитрат-ионов в исследуемых образцах моркови сортов Витаминная 6, Шантане, Нантская составляла 113, 117 и 196 мг/кг соответственно.

Достоверно, с вероятностью не менее 0,95, установлено, что на протяжении всего периода хранения, длившегося 56 дней, содержание нитратов возрастало во всех исследуемых образцах моркови, причем интенсивность данного процесса была выше в корнеплодах моркови сорта Нантская, исходный уровень ксенобиотика в которой был наибольшим. По окончании периода хранения (декабрь) содержание нитратов в образцах моркови сортов Витаминная 6, Шантане и Нантская составило 197, 140 и 440 мг/кг соответственно, что в свою очередь, превысило исходный уровень в 1,7, 1,2 и 2,2 раза.

Полученные результаты подтверждают данные В. С. Колодязной, М. И. Федюковича и О. И. Цыганенко об увеличении уровня нитратов в хранящейся моркови [4, 9–10].

Повышенная интенсивность накопления нитратов при хранении корнеплодов с высоким исходным уровнем ксенобиотика, установленная в ходе исследований, согласуется с данными, полученными Е. Racz [13].

Результаты, полученные в ходе исследования содержания нитратов в моркови новых ботанических сортов, хранившейся в течение

4 мес в аналогичных условиях, представлены на рис. 2.

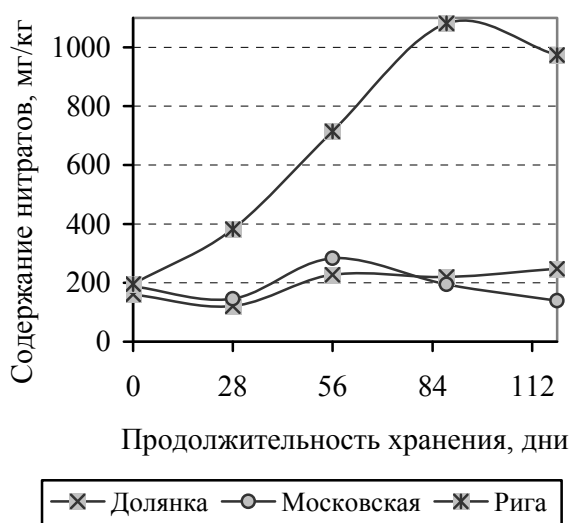


Рис. 2. Динамика содержания нитратов в процессе хранения моркови сортов Долянка, Московская и Рига при температуре 0–1°C

Несмотря на близость значений исходной концентрации нитрат-ионов в исследуемых образцах моркови сорта Долянка, Московская и Рига перед закладкой на хранение (октябрь) – 161, 188, 195 мг/кг соответственно, характер динамики нитратов отличался для каждого из них.

Так, в образцах моркови сорта Рига уровень нитратов возрастал на протяжении всего периода хранения – 119 дней (рис. 2). В то же время результаты исследований динамики данного ксенобиотика в процессе хранения образцов моркови Долянка и Московская свидетельствовали о циклических изменениях, а именно: снижении в ноябре и январе и возрастании в декабре и феврале (рис. 2).

Таким образом, по окончании периода хранения корнеплодов концентрация нитрат-ионов составила 248, 974 и 138 мг/кг в моркови сортов Долянка, Рига и Московская, что свидетельствовало о достоверном возрастании исходного уровня данного ксенобиотика в первых двух образцах в 1,5 и 5,0 раза соответственно и снижении в 1,4 раза в последнем (рис. 2).

Следует также отметить, что в процессе хранения 100% образцов моркови различных ботанических сортов наибольшая интенсивность увеличения уровня нитратов, в пределах 41–365% от исходного содержания, наблюдалась в период с ноября по декабрь.

Представленные выше результаты подтверждают данные исследователей О. И. Цыганенко [10] и М. Crobелна [11] о циклических колебаниях ксенобиотика в хранящейся моркови.

Кроме того, выявленные в ходе наших исследований существенные различия в динамике нитратов при хранении моркови сортов Долянка, Московская и Рига, согласно данным [9], могут быть обусловлены сортовыми особенностями протекания биохимических изменений в корнеплодах при их хранении.

Изменение содержания нитратов в моркови в процессе ее хранения при различных условиях окружающей среды. Сравнительный анализ данных, полученных при определении нитратов в моркови Витаминная 6, хранившейся при разных температурных режимах – 0–1; (5 ± 1) и (15 ± 1)°C (рис. 3), свидетельствовал о следующем.

Значительное возрастание исходного уровня нитратов (113 мг/кг) на первом этапе хранения моркови (в течение 12 дней) было выявлено для всех корнеплодов, хранившихся при 0, 5 и 15°C, и составило 54,8, 26,0 и 54,8% соответственно (рис. 3).

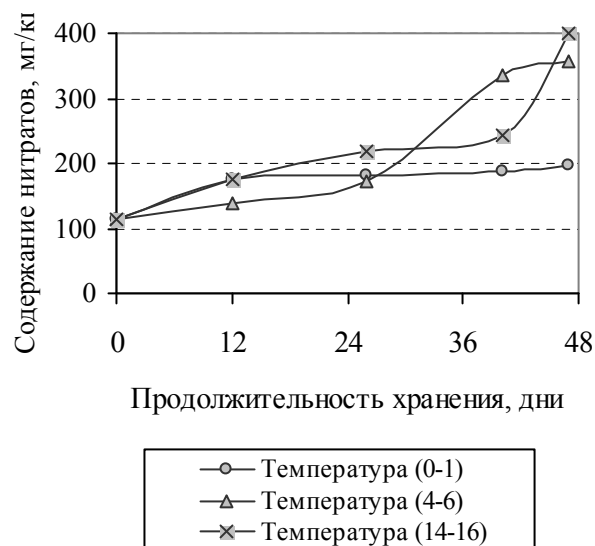


Рис. 3. Изменение содержания нитратов в процессе хранения моркови при разных температурных режимах

Установлено, что содержание нитратов в процессе хранения моркови при температуре 0°C в течение последующих 35 дней практически не изменилось и к концу исследуемого периода (через 47 дней) составило 197 мг/кг, что превышало исходный уровень в 1,7 раза.

В то же время, в моркови, хранившейся при повышенных температурах, содержание нитратов возрастало на протяжении всего исследуемого периода хранения (рис. 3). Так, через 26 дней в моркови, хранившейся при 5°C, исходный уровень возрос на 53%, а в моркови, хранившейся при 15°C, – уже на 94%. При этом наибольшая интенсивность накопления нитратов в первой (93,1%) была установлена в период ее

хранения с 26 по 40 день, а во второй (65,7%) – с 40 по 47 день хранения (рис. 3).

Таким образом, достоверно установлено, что в ходе хранения корнеплодов моркови при повышенных температурах (5 и 15°C) исходный уровень нитратов в ней возрос в 3,1 и 3,5 раза соответственно (рис. 3).

Следовательно, в ходе экспериментальных исследований доказано, что интенсивность накопления нитратов в моркови возрастает с увеличением температуры ее хранения.

Представленные выше результаты подтверждают сведения о влиянии температуры хранения моркови на накопление в ней нитратов, приведенные в работе К. Nagai [13].

Изменение содержания нитратов в моркови разного размера при ее хранении в стандартных условиях. Результаты исследования содержания нитратов в процессе хранения моркови разных геометрических размеров, представленные на рис. 4, свидетельствуют о более низком уровне содержания ксенобиотика в мелких корнеплодах сорта Долянка и Московская (110 и 146 мг/кг) в сравнении с корнеплодами среднего размера, концентрация NO_3^- в которых составила 211 и 231 мг/кг соответственно.

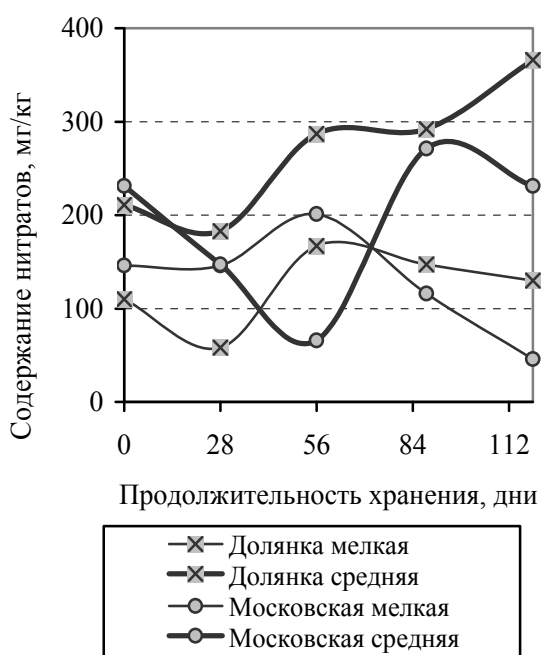


Рис. 4. Динамика содержания нитратов в процессе хранения корнеплодов моркови разного размера

Из данных рис. 4 видно, что уровень нитратов в процессе хранения исследуемых образцов изменялся циклично, а именно: снижался в течение первых 28 дней хранения (ноябрь), а затем увеличивался, достигая через 56 дней хранения (декабрь) максимального значения для 73% исследуемых образцов – 287 мг/кг для моркови среднего размера сорта Долянка,

366 мг/кг для моркови того же размера сорта Московская и 166,8 мг/кг для моркови мелкого размера сорта Долянка.

В ходе дальнейшего хранения моркови, в течение 63 дней, содержание нитратов снижалось во всех мелких корнеплодах, а в средних по-прежнему изменялось циклично (рис. 4).

Таким образом, к концу периода хранения (февраль) в мелких корнеплодах сорта Московская содержание нитратов достоверно снизилось в 3,1 раза – 46,0 мг/кг, а в средних корнеплодах того же сорта сохранилось на прежнем уровне.

В тоже время с достоверностью не менее 0,95 установлено, что в мелких и средних корнеплодах моркови сорта Долянка исходный уровень нитратов возрос в 1,2 и 1,7 раза и составил 130,5 и 365,7 мг/кг соответственно.

Полученные в ходе экспериментальных исследований результаты согласуются с данными О. И. Цыганенко и соавт., указывающими на цикличность изменения уровня нитратов в процессе хранения моркови и, в частности, на значительное их увеличение в декабре [10].

Кроме того, графический материал, представленный на рис. 4, свидетельствует о более интенсивных колебаниях уровня нитратов в моркови среднего размера (до 74%) по сравнению с мелкими корнеплодами, при хранении которых изменения концентрации данного ксенобиотика не превышали 47% относительно исходного уровня. Приведенные выше результаты подтверждают данные о влиянии исходного уровня нитратов в моркови на их динамику в процессе хранения, опубликованные в работе E. Racz [13].

Заключение. Результаты исследований, полученные в ходе изучения содержания нитратов в хранившейся моркови, позволяют сделать следующие выводы:

- характер динамики нитратов в процессе хранения моркови (снижение или возрастание) определяется сортовыми особенностями корнеплодов;
- при повышении температуры хранения корнеплодов в моркови возрастала концентрация нитрат-ионов, что, согласно данным М. И. Федюковича [9], могло быть обусловлено увеличением интенсивности процессов распада сложных органических соединений с образованием более простых, в том числе и нитратов;
- амплитуда колебаний уровня нитратов в процессе хранения моркови возрастала с увеличением размеров корнеплодов и/или исходного уровня NO_3^- .

Литература

1. Доронин, А. Ф. Влияние условий и сроков хранения на содержание нитратов в плодово-овощной продукции / А. Ф. Доронин, С. Н. Панфилова, Ю. И. Иванова // Хранение и перера-

ботка сельскохозяйственного сырья. – 1995. – № 6. – С. 55–56.

2. Покровская, С. Ф. Пути снижения нитратов в овощах / С. Ф. Покровская. – М.: Агропромиздат, 1988. – 61 с.

3. Изменение химического состава овощей при хранении / Н. Н. Букачарь [и др.] // Ассортимент и качество товаров: тем. сб. науч. трудов. – Киев, 1979. – С. 90.

4. Колодязная, В. С. Содержание нитратов в моркови при выращивании и хранении / В. С. Колодязная, А. В. Морозова // Консервная и овощесушильная промышленность. – 1983. – № 8. – С. 24.

5. Sozanka, B. Badania nad kształtowaniem się pozostałości azotynów i azotanów w marchwi w zależności od warunków przechowywania / B. Sozanka // Pr. Inst. i Lab. bad. przem. spoż. – 1990. – Vol. 42. – P. 101–112.

6. Sikora, E. Wpływ niektórych czynników na zawartość azotanów i azotynów w korzeniach marchwi i bulwach ziemniaka w czasie przechowywania. Cz. 1. Wpływ czasu i warunków przechowywania / E. Sikora, A. Miedzobrodzka // Bromatol. i Chem. toksykol. – 1988. – Vol. 21, № 4. – P. 257–262.

7. Siciliano, J. Nitrate and nitrite content of some fresh and processed marked vegetables / J. Siciliano, S. Krulick, Jr. White // J. Agr. And Food Chem. – 1995. – V. 23, № 3. – P. 461–464.

8. Gnaegi, F. Conservation et qualité des carottes inbigenes / F. Gnaegi, G. Perraudin, J.-F. Schopfer // Rev. Suisse viticult., arboricult. et horticult. – 1977. – Vol. 9, № 4. – P. 15.

9. Радиация, нитраты и человек / М. И. Федюкович [и др.]. – Минск: Ураджай, 1998. – 112 с.

10. Гигиеническая оценка овощей с высоким содержанием нитратов при длительном хранении / Н. Б. Рымарь-Щербина [и др.] // Вопросы питания. – 1991. – № 6. – С. 42–45.

11. Crobelna, M. Zawartość azotanów i azotynów w wybranych warzywach z terenu województwa. Szczecińskiego / M. Crobelna, S. Skucinski // Rosz. Panst. zakl. hig. – 1983. – Vol. 34, № 5–6. – P. 10–12.

12. Nagai, K. Nitrate and nitrite in carrots. Nitrate and nitrite methods of analysis and levels in raw carrots? Processed carrots and in selected vegetables and grain products / K. Nagai // Sci. Repts Fac. Arg. I bakari Univ. – 1977. – № 25. – P. 19–21.

13. Racz, E. Sargarepa nitrattartalmanak meghatarozasa különbözö analitikai módszerekkel / E. Racz, A. Csonka // Elem. Közl. – 1988. – Vol. 34, № 4. – С. 203–211.

14. Шачек, Т. М. Нитраты и нитриты в моркови белорусской зоны произрастания / Т. М. Шачек, З. Е. Егорова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 191–195.

15. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности: СТБ 1036–97. – Введ. 01.07.2000. – Минск: Госстандарт, 2000. – 68 с.

16. Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб: ГОСТ 26313–84. – Взамен ГОСТ 8756.0–70; введ. 01.07.1985. – М.: Госстандарт, 1985. – 4 с.

17. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения нитратов: ГОСТ 29270–95. – Взамен ГОСТ 29270–91; введ. 01.07.1997. – Минск: Госстандарт, 1995. – 24 с.

18. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов / под ред. И. М. Скурихина, В. А. Тутельяна; Росс. Акад. наук, Ин-т питания. – М.: Медицина, 1998. – 341 с.

19. Рокицкий, П. Ф. Биологическая статистика / П. Ф. Рокицкий. – М.: Высшая школа, 1973. – 342 с.

З. Е. Егорова, доцент; О. В. Гудинская, студентка; С. Т. Аксенчик, ст. науч. сотрудник;
Н. В. Гончарова, мл. науч. сотрудник; Т. М. Шачек, ассистент

ДИНАМИКА НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В КОРНЕПЛОДАХ МОРКОВИ, КОНТАМИНИРОВАННЫХ НИТРАТРЕДУЦИРУЮЩИМ ШТАММОМ

It is known, that the change of nitrate/nitrite concentration in vegetables depends on conditions of its storage. There is no unanimity about the role of microorganisms in this process. The purpose of the given work was studying of nitrates/nitrites changes in the carrots infected by nitrate-reducing microorganisms at their storage. Obtained data have confirmed available information on a possible role of some microorganisms in change of the content of nitrates/nitrites in vegetables at its storage. However the relationships between the degree of nitrate-reducing ability of microorganisms and nitrate/nitrite concentration in vegetables could not be detected.

Введение. Отечественными [1, 2] и зарубежными исследователями [3] уделяется большое внимание изучению уровня нитратов в овощах. Проведенный нами анализ литературы показал, что в процессе хранения такой овощной продукции, как свекла и картофель, при соблюдении установленных в ТНПА режимов, содержание нитратов статистически достоверно снижалось на 45–67 и 37–80% соответственно [2]. При хранении моркови уменьшение концентрации нитратов относительно исходного уровня колебалось от 25 до 62% [4].

Вместе с тем имеется ряд данных, свидетельствующих о незначительном снижении [5], стабильности [6] и увеличении [7] уровня данного ксенобиотика в моркови при ее хранении. Особый интерес представляют результаты исследований О. И. Цыганенко с соавт. [2], указывающие на волнообразный характер динамики нитратов в хранящейся моркови: снижение концентрации в январе и феврале и увеличении в декабре и марте. Возможными причинами роста данного показателя назывались окисление аммония, образовавшегося в результате распада белков моркови [8]; воздействие микроорганизмов, проникающих во внутренние ткани моркови вследствие их повреждения в процессе транспортирования и закладки на хранение [9].

Исследования, посвященные изучению динамики нитритов в овощах, немногочисленны. По данным [6] уровень нитритов в моркови на протяжении всего периода ее хранения не изменялся и составлял около 1 мг/кг. Эти же авторы наблюдали снижение содержания рассматриваемого ксенобиотика на 50–60% в процессе хранения картофе-

ля. Результаты исследований других авторов [7] свидетельствуют об отсутствии нитритов в свекле на протяжении пяти месяцев хранения, появлении этих соединений в корнеплодах моркови на 2–3-й и исчезновении на 4–5-й месяц ее хранения, а также о постоянном обнаружении нитритов в картофеле, начиная с 3-го месяца хранения клубней. Среди причин, вызывающих появление, рост и исчезновение нитритов в овощах при хранении, указывают на возможную роль микроорганизмов, контаминантов овощного сырья, обладающих нитратредуцирующей способностью [10].

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют об отсутствии единого мнения о роли микроорганизмов в накоплении нитратов и нитритов в хранящемся овощном сырье. Поэтому исследования в данном направлении представляют научный интерес.

Учитывая вышеизложенное, целью данной работы было изучение динамики нитратов/нитритов в корнеплодах моркови, контаминированных микроорганизмами, обладающими нитратредуцирующей способностью.

Основная часть. Объектом исследования служили корнеплоды моркови урожая 2007 г. с различным уровнем нитратов, контаминированные в лабораторных условиях двумя штаммами бацилл из рабочей коллекции микроорганизмов кафедры физико-химических методов сертификации продукции БГТУ [11]. Характеристика объектов исследования и тест-микроорганизмов, которыми осуществляли контаминацию, представлена в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Характеристика микроорганизмов-контаминантов

Обозначение штамма	Происхождение	Степень нитратредуцирующей способности	Титр контаминанта, КОЕ/мл
А	Морковь «Московская» урожая 2004 г., хранившаяся 4 мес	+++	10^6 – 10^{10}
Б	Свекла «Красный шар» урожая 2004 г., хранившаяся 3 мес	+	10^{10}

Примечание. +++ – высокая активность, + – низкая активность.

Характеристика объектов исследования (моркови)

Обозначение партий	Период хранения до эксперимента, мес	Исходное содержание, мг/кг		Исходное количество микроорганизмов, КОЕ/г
		нитратов	нитритов	
Партия I	1,5	580	0,1	$3,4 \cdot 10^4$
Партия II	2,5	127	0,02	$2,4 \cdot 10^6$

Эксперимент проводили в два этапа: в декабре – январе 2007 г. (схема исследований представлена на рис. 1) и январе – феврале 2008 г. (рис. 2). В процессе исследований варьировали температурой хранения и условиями контаминации.

На первом этапе партию моркови разделили на три равные части. Первую часть (A_1) тщательно вымыли, обсушили и поместили в стерильную емкость с предварительно простерилизованным питательным грунтом, контаминированным штаммом А. Морковь и грунт осторожно перемешали и выдержали некоторое время для закрепления тест-штамма на поверхности корнеплодов. Количество микроорганизмов в 1 г зараженной моркови (A_1) составляло $5,6 \cdot 10^5$ КОЕ/г.

Вторую часть моркови (А) также контаминировали штаммом А, равномерно нанося суспензию тест-микроорганизма на поверхность корнеплодов с помощью разбрызгивателя (общее содержание микроорганизмов составляло $1,8 \cdot 10^8$ КОЕ/г).

Третья часть моркови (К) служила контролем. Все части первой партии моркови хранили

в течение 30 дней при температуре 11–13°C (по данным [2, 4, 7] при таких температурах ускоряются процессы восстановления и образования нитратов).

На втором этапе эксперимента корнеплоды моркови также были разделены на 3 части (рис. 2): первую часть моркови контаминировали суспензией штамма А (общее количество микроорганизмов ОМЧ в 1 г моркови составляло $3,5 \cdot 10^6$ КОЕ/г), вторую часть – суспензией штамма Б (ОМЧ равнялось $9,5 \cdot 10^8$ КОЕ/г), третья служила контролем. Вторую партию (все три части) хранили в течение 36 дней при температуре 6–8°C, которая является типичной для домашних холодильников.

Отбор проб во всех партиях моркови осуществляли каждые 5–7 дней.

Для определения содержания нитратов использовали стандартный ионометрический метод по ГОСТ 29270 [12].

Количественное определение нитритов в образцах осуществляли фотометрическим методом [13].

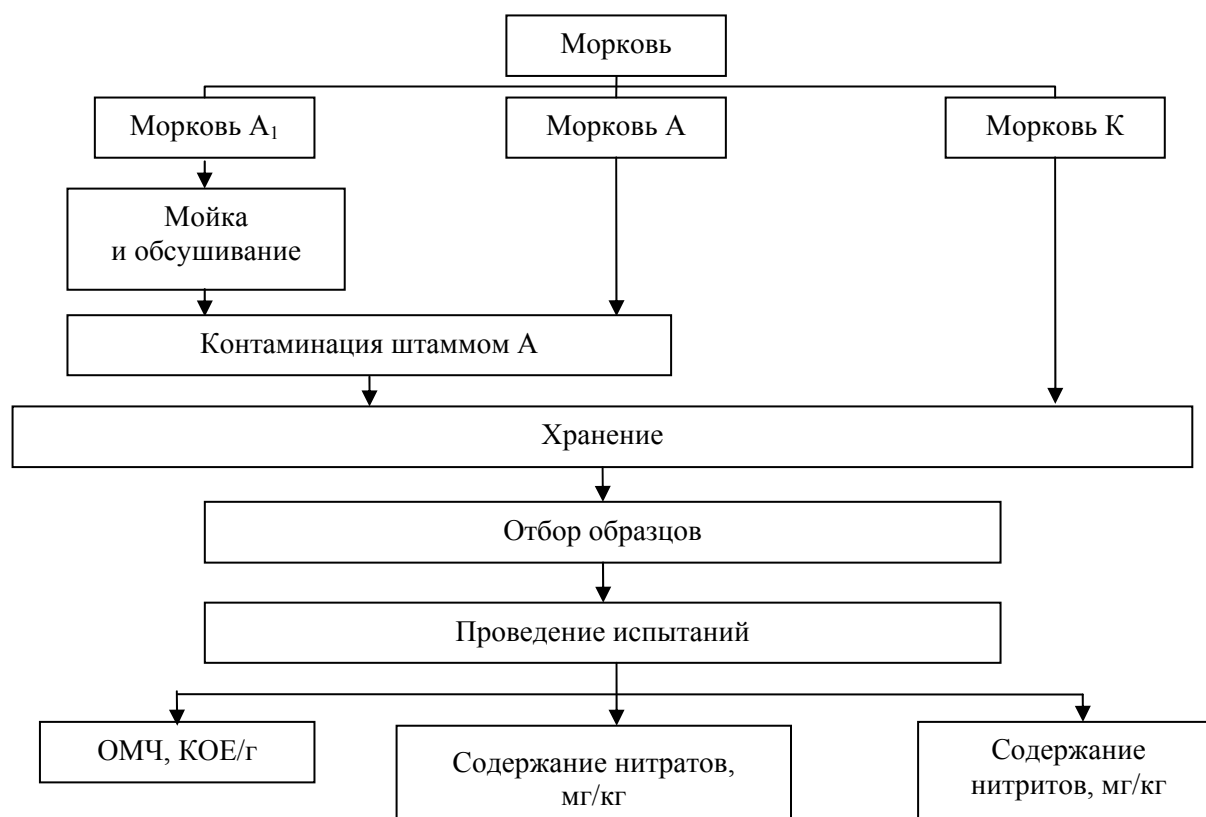


Рис. 1. Схема проведения первого этапа эксперимента

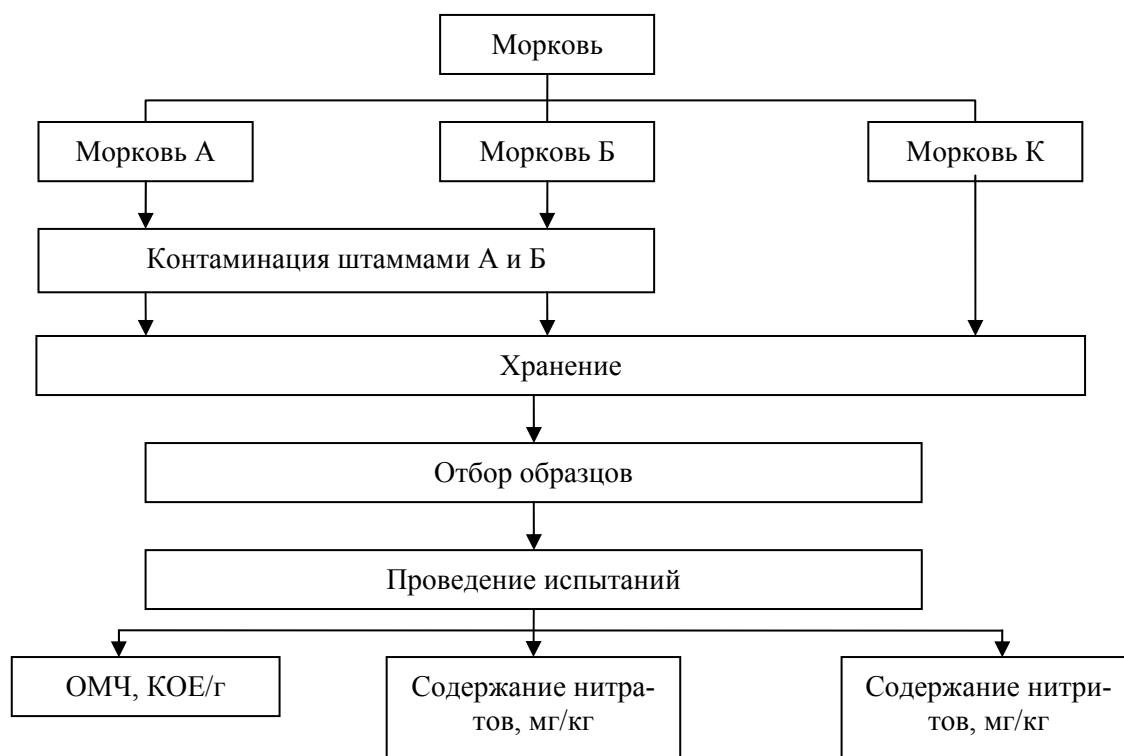


Рис. 2. Схема проведения второго этапа эксперимента

Общую численность микроорганизмов определяли по ГОСТ 10444.15 путем высева необходимых разведений смывов с корнеплодов моркови в чашки Петри с мясопептонным агаром (МПА) глубинным методом [14]. Посевы термостатировали при 30°C в течение 3 сут.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты первого этапа исследований показаны на рис. 3–5. Как видно из представленных на рис. 3 данных, изменения общего содержа-

ния микроорганизмов и концентрации нитратов в процессе хранения контаминированной моркови (А₁) имели одинаковый волнообразный характер: уменьшение (увеличение) численности микробов совпадало со снижением (увеличением) содержания данного ксенобиотика. При этом количество нитритов постепенно снижалось (с 0,12 до 0,026 мг/кг) в течение первых трех недель хранения, а затем несколько увеличивалось, но не достигло к концу эксперимента исходного уровня.

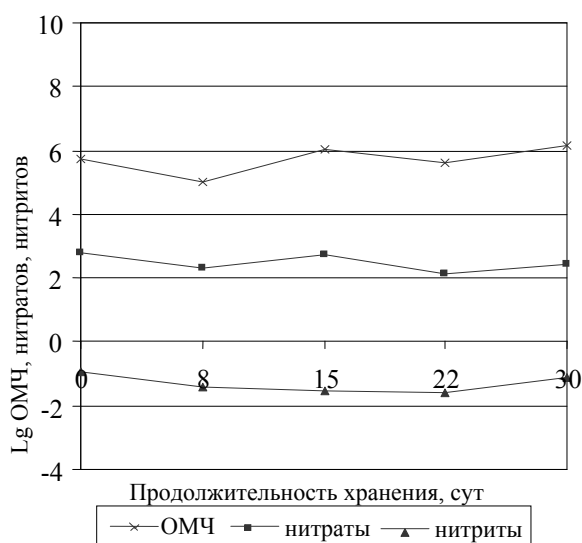


Рис. 3. Динамика микроорганизмов и азотсодержащих ксенобиотиков в образце А₁ (I этап эксперимента)

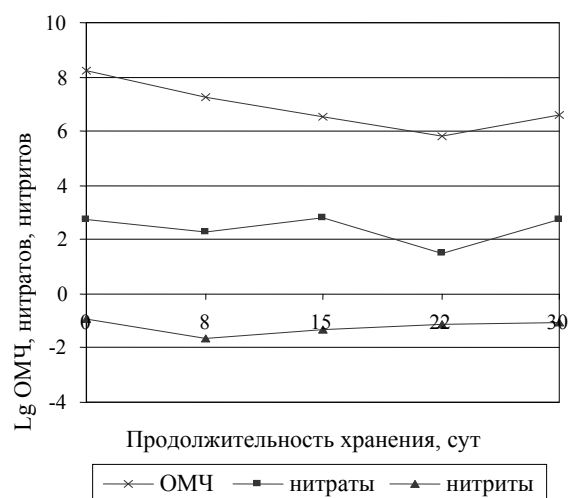


Рис. 4. Динамика микроорганизмов и азотсодержащих ксенобиотиков в образце А (I этап эксперимента)

При хранении контаминированной моркови (А) (рис. 4) общая микробная обсемененность снизилась практически на два порядка, а характер динамики нитратов/нитритов напоминал изменение содержания данных показателей в контаминированной моркови (А₁).

В контрольных образцах моркови (К) (рис. 5) в первую неделю хранения произошло увеличение содержания микроорганизмов на 2 порядка, после чего этот уровень сохранялся на протяжении всего эксперимента. Содержание нитратов в этих же образцах, как и в случае с контаминированной морковью (А₁, А), изменялось волнообразно, однако отличаясь тем, что вначале наблюдался рост, а затем снижение этого показателя. Характер изменения содержания нитритов в контрольных образцах моркови отличался от динамики данного ксенобиотика в контаминированных объектах исследования (А₁, А) только тем, что наименьшее его количество было обнаружено в первую, а не в третью неделю хранения (рис. 5).



Рис. 5. Динамика микроорганизмов и азотсодержащих ксенобиотиков в образце К (I этап эксперимента)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что нитратредуцирующие микроорганизмы способны изменять характер динамики нитратов/нитритов в процессе хранения корнеплодов моркови.

Результаты второго этапа исследований показаны на рис. 6–8.

Сравнивая характер изменения ОМЧ, содержания нитратов и нитритов в контаминированной моркови (А и Б), можно отметить следующее.

В процессе эксперимента количество микроорганизмов на поверхности корнеплодов моркови (А) повышалось, а моркови (Б), наоборот, снижалось в среднем на 1 порядок (рис. 6, 7). Содержание нитратов в зараженной моркови (А и Б) постепенно увеличивалось в первой по-

ловине периода ее хранения, а во второй – концентрация данного ксенобиотика изменялась волнообразно: вначале снижаясь до практически первоначального уровня с последующим увеличением к концу эксперимента в 3–5 раз.

Таким образом, можно предположить, что степень нитратредуцирующей способности тест-микроорганизмов не оказывает существенного влияния на характер динамики нитратов. Аналогичное заключение можно сделать и в отношении динамики нитритов в контаминированных образцах моркови (А и Б) (рис. 6, 7).

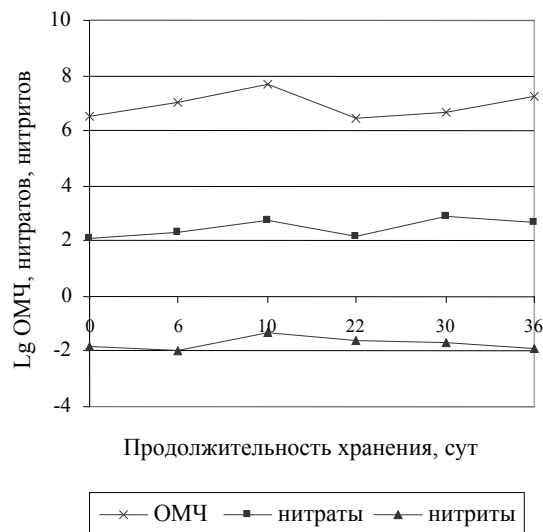


Рис. 6. Динамика микроорганизмов и азотсодержащих ксенобиотиков в образце А (II этап эксперимента)

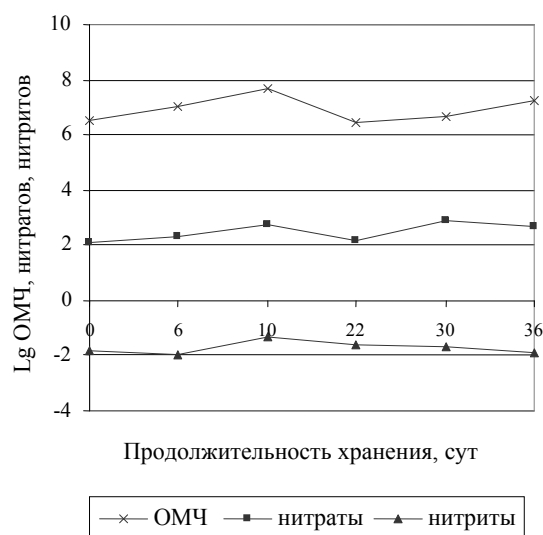


Рис. 7. Динамика микроорганизмов и азотсодержащих ксенобиотиков в образце Б (II этап эксперимента)

В контрольных образцах моркови (К) (рис. 8) содержание микроорганизмов в процессе хранения колебалось в пределах одного порядка и

не превышало нескольких миллионов КОЕ в 1 г продукта. Характер изменения содержания нитратов в этих образцах не отличался от динамики данного ксенобиотика в зараженных образцах моркови (А). При этом концентрация нитритов изменялась неоднозначно: в течение 30 дней хранения их уровень колебался незначительно относительно исходного, а к концу эксперимента снизился в 2 раза (рис. 8).

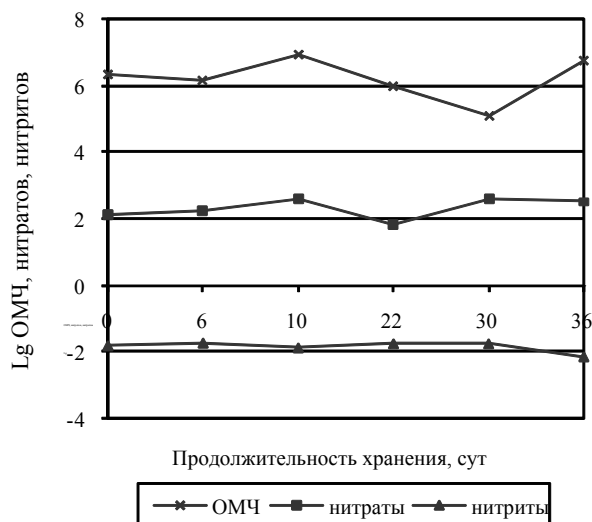


Рис. 8. Динамика микроорганизмов и азотсодержащих ксенобиотиков в образце К (II этап эксперимента)

Таким образом, полученные на втором этапе исследований экспериментальные данные подтверждают сделанный нами вывод о возможной роли нитратредуцирующих микроорганизмов в динамике нитратов/нитритов в моркови в процессе ее хранения.

Заключение. Полученные в процессе проведенного нами эксперимента данные подтвердили мнение ряда авторов [8, 10] о роли некоторых микроорганизмов в восстановлении и образовании нитратов в процессе хранения овощного сырья. Вместе с тем не удалось выявить зависимость между степенью нитратредуцирующей способности микроорганизмов-контаминантов и уровнем нитратов/нитритов в овощном сырье.

Литература

1. Гигиеническая оценка овощей с высоким содержанием нитратов при длительном хранении / Н. Б. Рымарь-Щербина [и др.] // Вопросы питания. – 1991. – № 6. – С. 42–45.

2. Акиев, А. Нитраты и продукты питания / А. Акиев. – Ашхабад: Пищевая пром-сть, 1991. – 42 с.

3. Гигиенические критерии состояния окружающей среды – нитраты, нитриты и N-нитрозосоединения: совместное издание программы ООН по окружающей среде и ВОЗ. – М.: Медицина, 1981. – 118 с.

4. Доронин, А. Ф. Влияние условий и сроков хранения на содержание нитратов в плодово-овощной продукции / А. Ф. Доронин, С. Н. Панфилова, Ю. И. Иванова // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. – 1995. – № 6. – С. 55–56.

5. Siciliano, J. Nitrate and nitrite content of some fresh and processed marked vegetables / J. Siciliano, S. Krulick, Jr. White // J. Agr. And Food Chem. – 1995. – V. 23, № 3. – P. 461–464.

6. Покровская, С. Ф. Пути снижения нитратов в овощах / С. Ф. Покровская. – М.: Пищевая пром-сть, 1988. – 61 с.

7. Gnaegi, F. Conservation et quality des carottes inbigenes / F. Gnaegi, G. Perraudin, J.-F. Schopfer // Rev. Suisse viticult., arboricult. et horticult. – 1977. – Vol. 9, № 4. – P. 15

8. Колодязная, В. С. Содержание нитратов в моркови при выращивании и хранении / В. С. Колодязная, А. В. Морозова // Консервная и овощесушильная промышленность. – 1983. – № 8. – С. 24.

9. Опополь, Н. И. Нитраты / Н. И. Опополь, Е. В. Добрянская. – Кишинев: Пищевая пром-сть, 1986. – 116 с.

10. Болотов, М. П. Нитратная проблема / М. П. Болотов, Е. А. Соболева, Г. Ф. Канякин // Гигиена и санитария. – 1972. – № 4. – С. 38–41.

11. Изучение видового состава бактериальной микробиоты корнеплодов моркови / З. Е. Егорова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 196–200.

12. Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения нитратов: ГОСТ 29270–97. – Введ. 01.07.97. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1997. – 24 с.

13. Методические указания по определению нитратов в продукции растениеводства: № 5048-89. – М.: Минздрав СССР, 1989. – 19 с.

14. Продукты пищевые. Метод определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов: ГОСТ 10444.15–94. – Введ. 01.07.96. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. – 12 с.

Н. В. Гончарова, мл. науч. сотрудник; З. Е. Егорова, доцент;
И. В. Подорожная, студентка; О. В. Гудинская, студентка

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ МИКРООГАНИЗМОВ РОДА *BACILLUS* – ИЗОЛЯТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

The last years probiotics have been widely used in farming and aquaculture as alternatives to antibiotics as well as cure and prophylactics in humans. Although many bacteria characterized as probiotics are strains of *Lactobacillus* or *Bifidobacterium*, sporeforming bacteria, primarily of the genus *Bacillus* and related genera, have also been studied and commercialized as probiotics. The results of investigation of proteolytic properties and saccharolytic activity of sporeforming, catalase-positive, aerobic microorganisms genus *Bacillus* isolates from plant products and root are presented. It is shown, that the investigated microorganisms possess ability to hydrolyze various carbohydrates and protein substrata. The degree of appearance of fermentative activity of bacteria varied for different strains.

Введение. Ухудшение экологической ситуации, возрастающая стрессовая нагрузка, повсеместное применение антибиотиков и химиопрепаратов при лечении различных заболеваний приводят к нарушению микроэкологии организма, что, в свою очередь, ведет к снижению иммунитета, общему ухудшению состояния здоровья людей.

В связи со сказанным интерес представляет создание и применение средств, естественным способом способствующих укреплению и восстановлению здоровья человека. Такими средствами являются пробиотики – препараты и продукты питания, в состав которых входят вещества микробного происхождения, оказывающие при естественном способе введения благоприятные эффекты на физиологические функции и биохимические реакции организма хозяина [1].

Пробиотические препараты на основе бактерий используются для профилактики желудочно-кишечных заболеваний, для коррекции кишечного микробиоценоза, после терапии антибиотиками и химическими препаратами, для стимуляции роста и повышения естественной резистентности макроорганизма. Одним из свойств пробиотиков является их способность регулировать и стимулировать пищеварение, что осуществляется за счет способности микроорганизмов-пробионтов продуцировать различные биологически активные вещества, особое значение среди которых имеют ферменты.

Основоположником концепции пробиотиков стал И. И. Мечников, который в начале XX в. обнаружил положительное воздействие на организм человека употребления простокваши с живыми лактобактериями. С тех пор изучено большое количество микроорганизмов, обладающих пробиотическими свойствами, и на их основе создано множество биопрепаратов и продуктов функционального питания. Наиболее часто в качестве микроорганизмов-пробионтов, вводимых в состав пробиотиков, используются бифидобактерии, лактобактерии, кишечные палочки, энтерококки, спорообразую-

щие бактерии – *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Clostridium*, *Sporolactobacillus* [2].

В то же время, несмотря на рост популярности препаратов-пробиотиков и пищевых продуктов, обладающих пробиотическими свойствами, микроорганизмы, входящие в их состав, зачастую не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям. Среди недостатков коммерческих препаратов-пробиотиков отмечаются неадаптированность использованных в них штаммов микроорганизмов для популяции людей конкретных регионов, присутствие в их составе штаммов бактерий с потенциальной способностью вызывать в ослабленном организме гнойно-воспалительные процессы (например, энтерококков), высокая стоимость подобных препаратов [3]. Кроме того, эффективность некоторых препаратов вызывает определенные сомнения в связи с невысокой способностью используемых при их производстве штаммов выживать в неблагоприятных условиях желудочно-кишечного тракта. Под влиянием соляной кислоты, желудочного сока, желчных кислот, пищеварительных ферментов выживаемость экзогенных пробиотиков изменяется: для разных штаммов лакто- и бифидобактерий степень выживания оценивается на уровне 20–40% [4]. Низкая устойчивость микроорганизмов-пробионтов к внешним воздействиям ограничивает возможности их применения в производстве пищевых продуктов функционального назначения.

Перспективным направлением в решении указанных проблем является создание биопрепаратов на основе спорообразующих микроорганизмов, особый интерес среди которых представляют бактерии рода *Bacillus*, обладающие широким спектром биологической активности [5]. Микроорганизмы данной группы являются постоянными обитателями почвы, воды, воздуха, растительного сырья и многих пищевых продуктов, они ежедневно поступают в желудочно-кишечный тракт человека и животных с пищей.

Важнейшими свойствами некоторых штаммов бацилл являются их выраженный антагонизм к ряду патогенных и условно патогенных

микроорганизмов, в том числе стафилококков, протеев, грибов рода *Candida*; высокая ферментативная активность, позволяющая регулировать и стимулировать пищеварение, способствуя лучшему усвоению и всасыванию нутриентов; противоаллергенное и антиоксическое действия и ряд других. Имеются сведения о том, что благодаря содержанию ферментов, обладающих протеолитическим и фибринолитическим действием, препараты на основе спорообразующих микроорганизмов рода *Bacillus* способствуют очищению воспалительных очагов от некротических тканей [6].

В то же время родство с патогенными для человека и животных видами *B. cereus* и *B. anthracis*, а также сообщения о наличии токсигенных штаммов среди не считающихся патогенами *B. subtilis*, *B. licheniformis* и других видов бацилл [7–9] свидетельствуют о необходимости особенно строгой оценки безопасности спорообразующих бактерий рода *Bacillus* перед их промышленным использованием в качестве основы для биопрепаратов.

Ввиду потенциальной опасности, связанной с применением живых микроорганизмов, интерес представляет изучение и выделение в очищенном виде биологически активных веществ, обуславливающих эффективность пробиотиков. Перспективным направлением является производство новых препаратов, созданных на основе компонентов микробных клеток или их метаболитов – пробиотиков метаболитного типа [10].

Учитывая вышесказанное, исследование свойств бациллярной микробиоты пищевых продуктов отечественного производства и растительного сырья белорусской зоны произрастания с целью отбора штаммов бацилл, обладающих пробиотическими свойствами, является актуальной задачей, имеющей практическую значимость.

Материалы и методы. На кафедре физико-химических методов сертификации продукции в рамках выполнения проекта «Исследование пробиотических свойств и способности к бактериоцинопродукции грамположительной микробиоты продуктов растительного происхождения», финансируемого Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований, были проведены исследования сахаролитической и протеолитической активности микроорганизмов с целью выявления наиболее активных штаммов, представляющих интерес с точки зрения их использования в создании пробиотических препаратов. Всего было исследовано 78 штаммов микроорганизмов рода *Bacillus*, выделенных из растительного сырья и продуктов на его основе.

При исследовании сахаролитической активности изучалась способность микроорганизмов сбраживать лактозу, мальтозу, сахарозу, глюкозу,

а также продуцировать амилазы, ответственные за расщепление полисахарида крахмала.

Исследование способности сбраживать моно- и дисахариды проводилось путем посева микроорганизмов на среды Гисса с добавлением соответствующих сахаров. Результат учитывался по изменению цвета среды вследствие изменения ее pH под действием ферментов, продуцируемых микроорганизмами.

При изучении способности гидролизовать крахмал производили посев культур на питательный агар с добавлением 1% крахмала. О степени амилазной активности судили по размеру зоны просветления среды вокруг исследуемой культуры микроорганизмов.

О протеолитической активности микроорганизмов судили по их способности разжижать желатин и образовывать зоны просветления при росте на молочном агаре.

Результаты исследований. Результаты исследований сахаролитической активности микроорганизмов показали, что практически все исследованные штаммы сбраживали сахарозу, около 90% штаммов обладали способностью сбраживать глюкозу с образованием кислоты. Около 80% штаммов проявили способность к утилизации мальтозы, и более 60% исследованных штаммов утилизировали лактозу. Подавляющее большинство исследованных штаммов проявило способность к гидролизу крахмала (рис. 1).

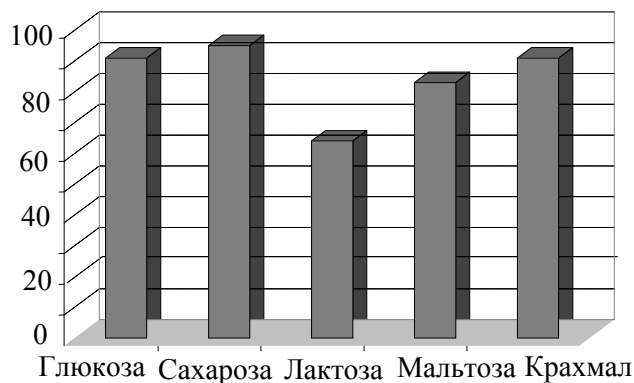


Рис. 1. Сахаролитическая активность микроорганизмов

Следует отметить, что среди микроорганизмов, выделенных из свежего растительного сырья, доля штаммов, проявивших ферментативную активность в отношении всех указанных углеводов, была выше, чем среди микроорганизмов, выделенных из готовых продуктов и полуфабрикатов. При этом способность к утилизации углеводов у разных штаммов была выражена в разной степени.

Большая часть исследованных штаммов обладала средневыраженной ферментативной активностью по отношению к углеводам. Более чем у половины исследованных штаммов на-

блюдалась сильно выраженная сахаролитическая активность по отношению к глюкозе и крахмалу. Однако способность к расщеплению дисахаридов была менее выражена.

Исследования протеолитической активности микроорганизмов показали, что более 60% исследованных штаммов обладали способностью разжижать желатин, большинство расщепляло казеин (рис. 2).

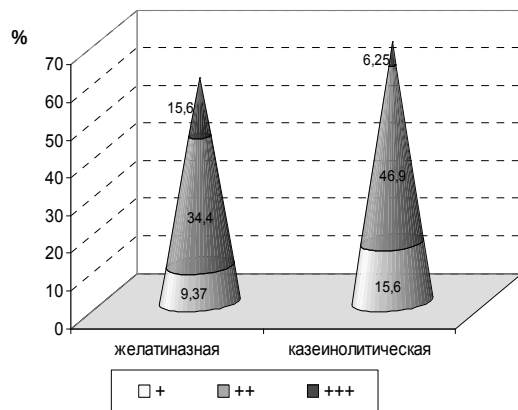


Рис. 2. Протеолитическая активность бактерий

Заключение. Таким образом, в результате исследований установлено, что микроорганизмы, выделенные из растительного сырья и продуктов его переработки, обладают способностью гидролизовать различные углеводы и белковые субстраты, что позволяет предположить наличие среди них штаммов, перспективных с точки зрения создания пробиотических препаратов. При этом микроорганизмы – контаминанты свежего растительного сырья обладали большей ферментативной активностью по сравнению с микроорганизмами, выделенными из продуктов его переработки.

В то же время степень выраженности сахаролитической, амилазной и протеолитической активности бактерий различалась для разных штаммов независимо от их видовой принадлежности. Полученные результаты подтверждают сведения [11] о том, что при создании препаратов на основе бактерий, обладающих пробиотическими свойствами, следует руководствоваться не только видовой принадлежностью микроорганизмов, но и особенностями конкретных штаммов.

Литература

1. Синбиотики в технологии продуктов питания: монография / И. А. Рогов [и др.]. – М.: МГУПБ, 2006. – 218 с.

2. Похиленко, В. Д. Пробиотики на основе спорообразующих бактерий и их безопасность / В. Д. Похиленко, В. В. Перельгин // Химическая и биологическая безопасность. – 2007. – № 2–3 (32–33). – С. 20–41.

3. Современное состояние и перспективы развития концепции «Пробиотики, пребиотики и синбиотики» [Электрон. ресурс] / Б. А. Шендеров. – Режим доступа: <http://www.disbak.ru/php/content.php?id=725>.

4. Урсова, Н. И. Проблема дисбактериоза в педиатрической практике / Н. И. Урсова, Г. В. Римарчук // Педиатрия [Электрон. ресурс]. – № 1. – 2007 г. – Режим доступа: <http://www.consilium-medicum.com/magazines/magazines/cm/pediatrics/article/1629>.

5. Смирнов, В. В. Антибиотики и/или пробиотики: размышления и факты / В. В. Смирнов // Лікування та Діагностика. [Электрон. ресурс]. – № 2. – 1998 г. – Режим доступа: <http://medi.ru/doc/6280813.htm>.

6. Грачева, Н. М. Пробиотические препараты в терапии и профилактике дисбактериоза кишечника / Н. М. Грачева, В. М. Бондаренко [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://www.disbak.ru/php/content.php?id=669>.

7. Research on factors allowing a risk assessment of spore-forming pathogenic bacteria in cooked chilled foods containing vegetables: a FAIR collaborative project / F. Carlin [et al.] // Int. J. of Food Microbiology. – 2000. – Vol. 60, Issues 2–3. – P. 117–135.

8. Pirttijärvi, T. S. M. Properties of *Bacillus cereus* and other bacilli contaminating biomaterial-based industrial processes / T. S. M. Pirttijärvi, M. A. Andersson, M. S. Salkinoja-Salonen // Int. J. of Food Microbiology. 2000. – Vol. 60, Issues 2–3. – P. 231–239.

9. Sanders, M. E. Sporeformers as Human Probiotics: *Bacillus*, *Sporolactobacillus*, and *Brevibacillus* / M. E. Sanders, L. Morelli, T. A. Tompkins // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety – Vol. 2. – 2003. – P. 101–110.

10. Урсова, Н. И. Перспективы применения пробиотиков метаболитного типа в педиатрии / Н. И. Урсова // Consilium medicum, Приложение [Электрон. ресурс]. – Т. 05. – № 6. – 2003. – Режим доступа: <http://www.gastroportal.ru/php/content.php?id=1975>.

11. Walker, R. Probiotic microbes: the scientific basis / R. Walker, M. Buckley // A report from the American Academy of Microbiology [Электрон. ресурс]. – 2006. – Режим доступа: www.antibiotic.ru/index.php?article=1386.

ИЗУЧЕНИЕ АГРОХИМИЧЕСКИХ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

The results of the agrochemical, physicochemical and sorption properties of different types of organic and organomineral raw materials and industrial wastes are presented in the article. At the result of the research it has been stated that using of peat, sapropel, hydrolyzed lignin and mineral amendments in a certain ratios will allow obtaining organomineral mixtures with assigned properties.

Введение. В последнее время весьма пристальное внимание в мире уделяется качеству продуктов питания, так как здоровье человека напрямую зависит от качества и безопасности употребляемой пищи, а потребление загрязненных радионуклидами, тяжелыми металлами и пестицидами продуктов может сказаться на здоровье не только самого человека, но и последующих поколений. Решение данной проблемы имеет для Беларуси приоритетное значение.

В настоящее время в мировой практике сельского хозяйства все более широкое применение находят органические удобрения и различные типы субстратов на основе природного органического и минерального сырья, в том числе торфа, сапропелей, препаратов на основе гумусовых веществ, микробиологических препаратов и т. п. При этом основной задачей является получение экологически безопасных и биохимически полноценных продуктов сельского хозяйства.

Производство и переработка сельскохозяйственной продукции является одной из составляющих экономического развития ряда районов Беларуси. Основными видами выращиваемой овощной продукции в ряде регионов республики являются огурцы и томаты в теплицах, морковь, капуста, лук в открытом грунте.

Эффективность выращивания растений в закрытых условиях определяется уровнем плодородия почв, а также в значительной степени зависит от вида применяемого субстрата. Субстрат считается оптимальным, если он содержит достаточное количество минеральных и органических веществ, обладает воздухо- и водопроницаемостью, теплопроводностью и оптимальной влагоемкостью [1].

Овощные культуры защищенного грунта весьма требовательны к условиям корнеобитаемой среды. В связи с этим к субстрату в защищенном грунте предъявляются особые требования, основными из которых являются: достаточно высокое содержание питательных веществ, благоприятные физические свойства, оптимальная реакция среды. Кроме того, субстраты должны быть свободны от инфекционного и вредоносного начала, не содержать токсичных примесей [1].

Как известно, искусственные субстраты имеют сложную структуру. Они представляют собой трехмерные трехфазные системы, агрономические свойства которых определяются

размером твердой фазы и соотношением твердой, жидкой и газообразной фаз. Для обеспечения полноценного физиологического развития корневой системы растений необходимо сохранение благоприятных агрофизических и химических свойств и оптимальных соотношений между твердыми, жидкими и газообразными компонентами [1, 2].

При всех способах выращивания растений качество субстрата влияет на развитие надземной части молодого растения и корневой системы, а также на дальнейшее развитие в послепосадочный период. Для основных овощных культур оптимальная реакция торфосмесей слабокислая или близкая к нейтральной, что соответствует рН водной суспензии 6,5–6,8 и солевой 6,1–6,3. Нейтрализация избыточной кислотности происходит за счет применения известковых материалов [2].

В этой связи для выращивания сельскохозяйственной продукции в условиях закрытого грунта, снижения в ней концентрации радионуклидов, тяжелых металлов и повышения плодородия почв перспективным представляется использование органоминеральных смесей на основе природного органического и минерального сырья (различных видов торфа, сапропелей, древесной коры, лигнина, трепела и др.).

Так, для производства органоминеральных смесей планируется использовать различные виды торфа, сапропели, нейтрализованный гидролизный лигнин. В качестве минеральной добавки для снижения кислотности может быть использована доломитовая мука. Органоминеральные смеси будут предназначены для выращивания в теплицах, оранжереях и домашних условиях цветов, декоративных растений, а также рассады овощных культур.

Наиболее известным органическим сырьем в мировой сельскохозяйственной практике является верховой торф [1–3]. В настоящее время на его основе изготавливаются разнообразные составы тепличных грунтов, почвогрунтов, субстратов, компостов и т. д. Верховой и низинный торф различаются содержанием органического вещества, азота, фосфора, кальция и золы, а также кислотностью. Для теплиц пригодны оба его типа. Верховой торф формируется в условиях низкой микробиологической активности, он кислый и поэтому стерилен [1].

Для нейтрализации избыточной кислотности торфа используются минеральные добавки (доломитовая мука и др.) [1, 4]. После нейтрализации избыточной кислотности происходит быстрое разложение торфа. Поэтому для стабилизации свойств субстратов на основе торфа, а также для повышения его питательной ценности используются добавки органического происхождения, такие как сапрпель, гидролизный лигнин и др. [1, 2].

Для выращивания рассады овощных культур торфяной субстрат должен иметь показатели, представленные в табл. 1 [2].

Таблица 1
Показатели качества торфяного субстрата

Показатель	Значение
pH (водн.)	5,0–6,5
Общее содержание солей, mSm/cm	1,3–1,8
Азот, мг/л	100–150
Фосфор, мг/л	30–40
Калий, мг/л	165–230
Магний, мг/л	45–65

Одним из компонентов органоминеральных смесей являются донные отложения пресноводных озер – сапрпели. Сапрпели богаты веществами необходимыми для питания и развития растений: макро- и микроэлементами, витаминами и другими биологически активными веществами. Основную часть органического вещества сапрпелей составляют гуминовые кислоты, являющиеся стимуляторами роста растений [5]. На основании исследований образцов сапрпелей из ряда озер Беларуси установлено [6], что сапрпели перспективны для приготовления удобрений, являются экологически чистыми и безопасными.

Высокая удельная поверхность и коллоидная структура сапрпелей обуславливает их значительную поглотительную способность, что позволяет использовать сапрпели в качестве сорбентов радионуклидов [7].

Применение сапрпелей в качестве одного из компонентов органоминеральных смесей позволит снизить накопление в сельскохозяйственной продукции радионуклидов.

Одним из материалов с большим содержанием органического вещества (до 91%) также является промышленный отход гидролизной промышленности – гидролизный лигнин. Гидролизный лигнин обладает хорошими водно-физическими свойствами, сорбционной способностью, участвует в гумусообразовании, является структурообразователем почв [1, 8, 9]. Использование его в качестве одного из компонентов почвенных субстратов будет положительно

влиять на их состав и свойства, обеспечивая субстрат органическим веществом.

Таким образом, использование в составе органоминеральных смесей вышеперечисленных компонентов в определенном процентном соотношении позволит создать оптимальные для роста и развития растений субстраты.

Объекты и методы исследований. Целью данной работы было исследование агрохимических, физико-химических и сорбционных свойств природного органического, органоминерального сырья и промышленных отходов Республики Беларусь.

Для проведения исследований были отобраны следующие образцы сырья:

- 1) торф:
 - верховой (Слуцкий торфобрикетный завод);
 - переходной (Житковичский торфобрикетный завод);
 - низинный (Житковичский торфобрикетный завод);
- 2) сапрпель:
 - органический (оз. Черное, Лунинецкий р-н);
 - кремнеземистый (оз. Червоное, Житковичский р-н);
 - карбонатный (оз. Вечер, Любанский р-н);
- 3) гидролизный лигнин:
 - кислый (Речицкий гидролизный завод);
 - нейтрализованный (Речицкий гидролизный завод);
 - кислый (Бобруйский гидролизный завод);
 - нейтрализованный (Бобруйский гидролизный завод).

Агрохимические исследования образцов торфа, сапрпеля и гидролизного лигнина проводились по следующим показателям: кислотность водной вытяжки, содержание органического вещества, содержание водорастворимых солей [10–12].

Содержание токсичных элементов в образцах торфа, сапрпеля и гидролизного лигнина в валовой и подвижной формах определяли атомно-абсорбционным методом [13].

Для изучения сорбционных свойств использовалось органоминеральное сырье – сапрпели различных типов. Методика исследований заключалась в следующем. Сорбционная способность сапрпелей по отношению к ^{90}Sr определялась по изменению его концентрации в жидкой фазе от времени методом ограниченного объема в статических условиях [14]. Активность радиоактивного раствора при этом составляла (100 ± 10) Бк/мл. Соотношение сапрпель : раствор – 1 : 25. Через определенные промежутки времени образцы центрифугировались (при 5000 об/мин в течение 30 мин), отбиралась жидкая фаза, которая затем фильтровалась.

Для определения водорастворимой обменной и необменной формы ^{90}Sr в системе твердая фаза : раствор использовался метод последовательных

вытяжек дистиллированной водой и 0,5М раствором CaCl_2 . Измерения активности ^{90}Sr в полученных вытяжках проводились через 14 сут после установления равновесия между ^{90}Sr и ^{90}Y на гамма-бета спектрометре РУС-91М.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты агрохимических исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2
Агрохимические свойства сырья

Сырье	рН	Содержание	
		ОВ, %	ВС, мг/л
Торф:			
верховой	3,5	93,3	1753
переходной	4,2	82,5	—
низинный	5,5	75,7	678
Сапропель:			
органический	5,7	86,5	88
кремнеземистый	5,6	47,1	584
карбонатный	4,6	28,2	424
Гидролизный лигнин:			
кислый (г. Речица)	3,0	91,2	923
нейтрализованный, (г. Речица)	7,0	90,1	205
кислый (г. Бобруйск)	4,1	86,6	—
нейтрализованный (г. Бобруйск)	7,9	82,3	—

Примечание. ОВ – органическое вещество, ВС – водорастворимые соли.

Изученные образцы сырья отличаются по своим агрохимическим свойствам. Сильно кислую реакцию среды имеют верховой торф и образцы кислого гидролизного лигнина. Сапропели обладают реакцией среды от средне-кислой до слабокислой. Нейтрализованный гидролизный лигнин обладает реакцией от нейтральной до слабощелочной, поскольку нейтрализован известковым молоком.

Высоким содержанием органического вещества отличаются торф и лигнин. Содержание

органического вещества в сапропелях зависит от их типа.

Значительным содержанием водорастворимых солей характеризуются верховой торф, кремнеземистый сапропель и кислый гидролизный лигнин (г. Речица).

На основании проведенных исследований можно сделать следующий вывод: образцы торфа и гидролизного лигнина характеризуются высоким содержанием органического вещества, что достаточно хорошо может влиять на рост и развитие растений, поскольку при Действии микроорганизмов происходит разложение органических веществ и соответственно выделение полезных для растений соединений. Присутствие в смеси сапропеля также позволит обогатить смесь питательными веществами, необходимыми для роста и развития растений.

Наличие токсичных веществ в составе органо-минеральных смесей может привести к их поступлению в растения. При этом основными потенциальными загрязнителями могут быть тяжелые металлы. Для оценки степени загрязненности тяжелыми металлами образцов сырья были проведены исследования по изучению содержания их валовых и подвижных форм, результаты которых представлены в табл. 3.

Для сравнения полученных результатов в табл. 3 приведены предельно-допустимые концентрации данных элементов для нетрадиционных органических удобрений (НОУ) [15] и почв [16].

Как видно из табл. 3, концентрации тяжелых металлов во всех исследованных образцах в десятки раз меньше, чем существующие нормативы для нетрадиционных органических удобрений. Однако по сравнению с предельно-допустимыми концентрациями для почв наблюдается некоторое превышение для отдельных элементов: по меди для гидролизного лигнина (кислого и нейтрализованного) и сапропеля, по цинку для сапропеля. Поэтому необходимо уделять особое внимание контролю органо-минерального сырья и промышленных отходов по показателям экологической безопасности.

Таблица 3
Физико-химические свойства сырья

Образец	Содержание тяжелых металлов, мг/кг							
	Cu		Zn		Pb		Cd	
	П	В	П	В	П	В	П	В
Сапропель кремнеземистый (оз. Червоное)	3,79	14,16	37,6	70,3	10,68	23,22	0,33	0,68
Гидролизный лигнин (нейтрализованный)	19,14	28,18	7,0	10,5	7,15	2,85	0,11	0,16
Гидролизный лигнин (кислый)	13,85	21,67	0,4	2,0	29,86	3,74	0,07	0,07
Торф низинный	0,139	0,291	1,218	1,540	0,824	0,898	0,023	0,027
НОУ (сапропель, лигнин)	—	1000	—	2500	—	750	—	20
Почва	3,0	—	23,0	—	—	32,0	0,5	—

Примечание. П – подвижные формы, В – валовое содержание.

Для оценки сорбционных свойств сапропелей были проведены исследования по сорбции-десорбции ^{90}Sr на образцах сапропелей. На основании экспериментальных данных рассчитаны кинетические параметры сорбции ^{90}Sr образцами сапропелей: степень сорбции (F_c) и коэффициент распределения K_d^{tot} . Полученные данные представлены в табл. 4.

Таблица 4
Сорбционные свойства сапропелей

Тип сапропеля (наименование озера)	F_c , %	K_d^{tot} , л/кг
Кремнеземистый (оз. Червоное)	62,0	40,8
Карбонатный (оз. Вечер)	50,0	25,0
Органический (оз. Черное)	80,4	102,6

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что изученные образцы сапропелей обладают достаточно высокой сорбционной способностью по отношению к ^{90}Sr , величина равновесной сорбции изменяется от 50 до 80% в зависимости от типа сапропеля. Соответственно изменяется и суммарный коэффициент распределения, наибольшее значение K_d^{tot} (102,6 л/кг) характерно для органического сапропеля (оз. Черное). Таким образом, наилучшей сорбционной способностью по отношению к ^{90}Sr обладает данный тип сапропеля.

На рис. 1 представлена зависимость содержания фиксированных форм ^{90}Sr в образцах сапропелей (F_{fix}) от времени взаимодействия с радиоактивным раствором.

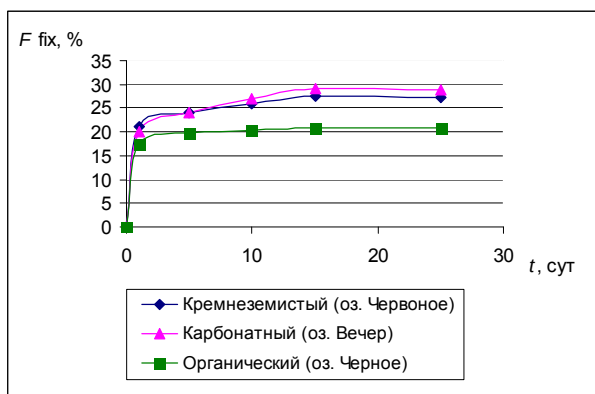


Рис. 1. Зависимость фиксации ^{90}Sr образцами сапропелей различного типа

Как видно из рис. 1, наибольшая фиксирующая способность сапропелей наблюдается уже через 15 сут взаимодействия с радиоактивным раствором. При дальнейшем увеличении времени возрастания фиксирующей способности не наблюдается.

Наибольшая фиксирующая способность по отношению к радиостронцию характерна для кремнеземистого и карбонатного типа сапропелей.

По-видимому, это объясняется высоким содержанием в данных типах сапропелей гуминовых кислот и наличием минеральной составляющей, что позволяет использовать сапропели также в качестве сорбента радионуклидов.

По содержанию водорастворимых, обменных и фиксированных форм радиостронция сапропели существенно различаются (рис. 2).

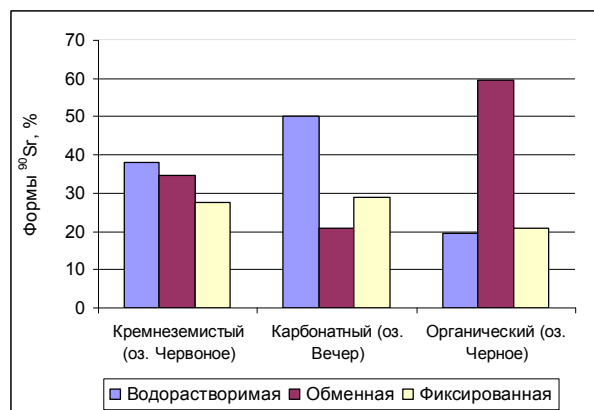


Рис. 2. Содержание форм ^{90}Sr в образцах сапропелей

Как видно из рис. 2, в кремнеземистом и карбонатном типах сапропелей содержание водорастворимого ^{90}Sr составляет 38 и 50% соответственно, т. е. около половины поглощенного радиостронция вымывается. Наибольшее содержание обменного ^{90}Sr характерно для органического сапропеля, вымывание которого происходит в результате взаимодействия сапропеля с раствором CaCl_2 . Наибольшей же фиксацией радиостронция отличаются кремнеземистый и карбонатный тип сапропеля.

Выполненные эксперименты по сорбции радиостронция на сапропелях показали, что наиболее перспективным среди исследованных с сорбционной точки зрения для получения органоминеральных смесей является кремнеземистый сапропель (оз. Червоное). Использование данного типа сапропеля для получения органоминеральных смесей будет способствовать закреплению радионуклидов и препятствовать их поступлению в растения.

Заключение. Общеизвестно, что после аварии на ЧАЭС почвы Беларуси содержат наибольшую часть выброшенных при взрыве радионуклидов, которые мигрируют в окружающей среде и являются основным источником загрязнения сельскохозяйственной продукции.

Использование в составе органоминеральных смесей торфа, сапропелей, гидролизного лигнина и минеральных добавок в определенном процентном соотношении позволит создать оптимальные для роста и развития растений субстраты.

Применение органоминеральных смесей в закрытых условиях позволит значительно повысить урожайность и качество сельскохозяйственных культур, при этом произойдет снижение содержания радионуклидов в продукции.

Таким образом, использование органоминеральных смесей для выращивания овощных культур в закрытых условиях будет являться эффективной, экологически безопасной и экономически оправданной мерой, направленной на получение нормативно чистой сельскохозяйственной продукции и будет способствовать безопасному ведению сельскохозяйственного производства на загрязненных радионуклидами почвах.

Литература

1. Козловская, И. П. Корнеобитаемая среда в защищенном грунте / И. П. Козловская. – Минск: Технопринт, 2002. – 173 с.
2. Аутко, А. А. Технологии возделывания овощных культур / А. А. Аутко. – Минск: Красико-Принт, 2001. – 272 с.
3. Инструкция по использованию торфа в сельскохозяйственном производстве / РУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси»; сост.: В. В. Лапа [и др.]. – Минск: РУП «БНИВНФХ в АПК», 2006. – 25 с.
4. Ресурсосберегающие технологии приготовления торфяно-растительных грунтов / А. А. Аутко [и др.] // Природные ресурсы. – 2005. – № 2. – С. 37–42.
5. Инструкция по использованию сапропеля в сельскохозяйственном производстве. Науч.-практ. изд. / ИПИПРЭ НАН Беларуси; сост.: Н. Н. Бамбалов [и др.]. – Минск: РУП «БНИВНФХ в АПК», 2007. – 29 с.
6. Гордобудская, О. М. Эколого-агрохимическая оценка сапропелей Белоруссии / О. М. Гордобудская, Г. А. Евдокимова // Агрохимия. – 1994. – № 10. – С. 54–60.
7. Москальчук, Л. Н. Использование сапропелей в качестве мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л. Н. Москальчук // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хімі. навук. – 2005. – № 4. – С. 86–91.
8. Органические удобрения на основе гидролизного лигнина и их использование в сельском хозяйстве / В. А. Тикавый [и др.]; под общ. ред. В. А. Тикавого. – Минск: БелНИИНТИ, 1983. – 40 с.
9. Исследование гидролизного лигнина в целях возможного использования в качестве мелиорант-сорбента для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / И. Б. Капустина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 1. – С. 17–22.
10. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности: ГОСТ 11623–89. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 6 с.
11. Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности: ГОСТ 11306–83. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 3 с.
12. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения содержания водорастворимых солей: ГОСТ 27894.9–88. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 4 с.
13. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства / Гос. агропром. ком. СССР, Всесоюз. произв.-науч. объединение по агрохим. обслуживанию сел. хоз-ва, Центр. ин-т агрохим. обслуживания сел. хоз-ва. – М.: ЦИНАО, 1989. – 61 с.
14. Знаменский, Ю. П. Кинетика ионообменных процессов / Ю. П. Знаменский, Н. В. Бычков. – Обнинск: Принтер, 2000. – 204 с.
15. Орлов, Д. С. Экологические нормативы на нетрадиционные органические удобрения / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Д. В. Ладонин // Химия в сел. хоз-ве. – 1995. – № 5. – С. 35–38.
16. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве: ГН 2.1.7.12-1-2004. – Утв. 31.12.2003. – Минск: ГУ РЦГЭ и ОЗ МЗ РБ, 2004. – 8 с.

И. А. Ровенская, ассистент; Н. С. Ручай, доцент;
О. Ю. Фролова, студентка; Т. П. Сергеева, студентка

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА В АНАЭРОБНЫХ БИОРЕАКТОРАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Process of milk processing plant wastewater anaerobic treatment in flow bioreactors has been studied. Three bioreactor types of greatest interest for commercial use have been investigated: a bioreactor with the fixed carrier and ascending liquid stream, a bioreactor with granulated active sludge (combined UASB-reactor) and a biosorber with fluidized activated carbon as a sorbent. It has been found that the biosorber is highly efficient, providing the necessary wastewater purification degree (70% on COD) with sewage processing time of 0,8 h and organic load of 30,8 kg COD/(m³·day).

It has been shown that the combined bioreactor based on UASB-reactor, with specific productivity of 8,7 kg COD/(m³·day), is suitable for commercial use.

Введение. В последнее десятилетие в европейских странах определилась тенденция к широкому применению анаэробных методов обработки производственных сточных вод, что привело к созданию энергосберегающих технологий на основе новых конструкций высокоэффективных биореакторов [1–2].

Анаэробные технологии наиболее перспективны для предварительной очистки стоков, так как позволяют при минимальных эксплуатационных затратах достичь высокой степени очистки и, в некоторых случаях, в результате использования образующегося биогаза в качестве источника энергии становятся экономически выгодными [3].

В мировой практике для реализации анаэробного метода очистки промышленных стоков разработан ряд конструкций биореакторов, различающихся эффективностью очистки, удельной производительностью по деструктируемым загрязнениям, эксплуатационными затратами [3–6]. Выбор типа биореактора, наиболее пригодного для очистки конкретного промышленного стока, может быть осуществлен только на основании экспериментальных данных, полученных в результате моделирования процесса.

В Республике Беларусь анаэробные технологии предварительной очистки промышленных сбросов пока не нашли применения, хотя многие предприятия, в частности молочные заводы, остро нуждаются в энергосберегающих биоочистных установках.

Целью настоящей работы является сравнительная оценка эффективности функционирования биореакторов различной конструкции при анаэробной очистке сточной воды молокоперерабатывающего производства.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являлся производственный сток одного из молочных заводов г. Минска. Общий уровень загрязненности сточной воды по химическому потреблению кислорода (ХПК) – 1400–3300 мг/л, показатель биологиче-

ского потребления кислорода (БПК) – 80–90% от величины ХПК, pH 8–9 [7, 8].

Процесс анаэробной обработки сточной воды в проточном режиме моделировали в биореакторах трех типов, представляющих наибольший интерес для промышленного использования: анаэробном биофильтре, биореакторе с гранулированным активным илом (комбинированный UASB-реактор) и в биосорбере с псевдоожиженным слоем частиц сорбента – активированного угля.

Анаэробный биофильтр (рис. 1, а) представляет собой герметичный аппарат цилиндрической формы, в котором закреплена неподвижная, чаще всего волокнистая насадка. Биореактор такого типа прост по конструкции и в эксплуатации. Деструкцию загрязнений сточной воды осуществляют закрепленные на насадке в виде биопленки спонтанно развивающиеся микроорганизмы, а также крупные агрегаты (хлопья) микробного ила, физически удерживаемые насадкой.

Комбинированный биореактор (рис. 1, б) имеет две реакционные зоны: нижняя (UASB-реактор) обеспечивает самопроизвольное уплотнение хлопьев активного ила с образованием гранул, которые не выносятся из аппарата восходящим потоком жидкости, накапливаются в нем и создают высокую концентрацию активного ила в реакционном объеме. Верхняя зона (30–40% от общего объема аппарата) – анаэробный биофильтр с волокнистой насадкой, одновременно выполняющий функции газоилоотделителя.

В биосорбере с псевдоожиженным слоем (рис. 1, в), циркулирующая через реакционную зону очищаемая вода поддерживает во взвешенном состоянии частицы сорбента, на поверхности которых формируется биопленка из микроорганизмов активного ила, деструктирующих загрязнения. Биосорбер требует значительных затрат энергии на циркуляцию жидкости для псевдоожижения частиц сорбента [9, 10].

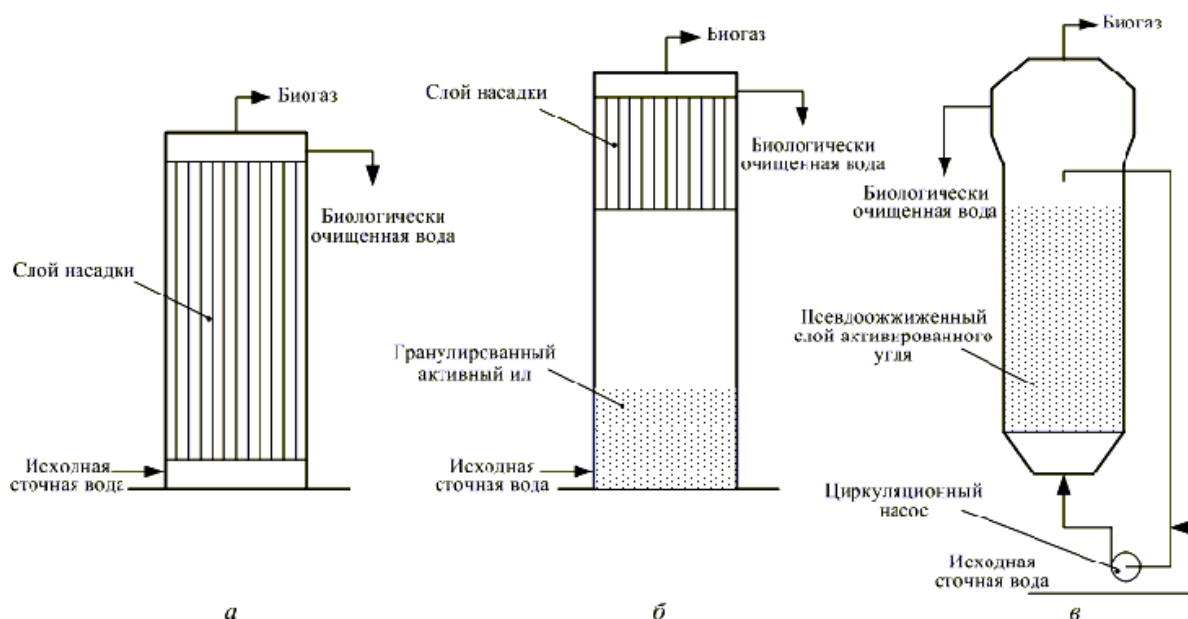


Рис. 1. Схема конструкции биореакторов: а – анаэробный биофильтр;
 б – комбинированный UASB-реактор;
 в – биосорблер с псевдоожиженным слоем активированного угля

В экспериментах все три типа биореакторов были представлены соответствующими лабораторными моделями. Анаэробный биофильтр имел объем 1,2 л при плотности упаковки волокнистой насадки (насадка «ВИЯ») 12 г/л. Объем комбинированного биореактора – 2,2 л, 36% которого занимает волокнистая насадка «ВИЯ» с плотностью упаковки 12 г/л. Высота колонки биосорбера – 350 мм, внутренний диаметр – 24 мм. Масса активированного угля в биосорбере – 20 г (активированный уголь АГ-5 с размером частиц 0,25–0,5 мм). Линейная скорость циркулирующего через биосорблер потока жидкости для псевдоожижения частиц сорбента — 12–15 м/ч. Биореакторы функционировали в мезофильном режиме (30 °С). Температуру процесса поддерживали термостатированием аппаратов. Непрерывное дозирование исходной сточной воды в аппарат и циркуляцию жидкости в биосорбере осуществляли перистальтическими насосами. Скорость потока сточной воды изменяли в пределах 0,01–1,26 ч⁻¹. В экспериментах засев биореакторов инокулятом не производили, создавая условия для естественного формирования хлопьев и гранул активного ила из спонтанно развивающихся в очищаемой воде микроорганизмов.

Анаэробный биофильтр и биосорблер выводили на стабильный режим функционирования в течение 1,5 мес. при малой нагрузке на биореактор по загрязнениям (удельная скорость потока жидкости через биореактор – до 0,1 ч⁻¹), после чего определяли показатели очистки сточной воды при различных нагрузках по жидкостному потоку. Отбор проб биологически очищенной воды (БОВ) для анализа осуществляли после не

менее 1,5-кратной смены всего объема жидкости в аппарате при заданной скорости разбавления среды. Стабильный режим функционирования комбинированного биореактора был достигнут через 4 мес. эксплуатации. За это время сформировались визуально наблюдаемые гранулы активного ила. Продолжительный запуск биореакторов обусловлен низкой скоростью накопления биомассы анаэробными бактериями.

Результаты и их обсуждение. Эксперименты показали (табл. 1), что в анаэробных условиях степень очистки сточной воды молокоперерабатывающего производства при малой скорости потока достигает 97% по ХПК. Допустимый уровень загрязнений производственного стока, направляемого в городскую канализационную сеть, составляет 1000 мг/л по ХПК.

Как следует из таблицы, такой уровень загрязненности стока молочного завода достигается при удалении из сточной воды 70% загрязнений по ХПК. Требуемую степень очистки стока можно получить при продолжительности обработки сточной воды в анаэробном биофильтре 21 ч, в комбинированном биореакторе – 5,8 ч, в биосорбере с псевдоожиженным слоем сорбента – 0,8 ч. В этих условиях удельная производительность биореакторов по деструктируемым загрязнениям составляет: анаэробного биофильтра – 2,7 кг ХПК/(м³·сут), комбинированного биореактора – 8,7 кг ХПК/(м³·сут), биосорбера – 30,8 кг ХПК/(м³·сут) (рис. 2). Высокая производительность биосорбера обусловлена благоприятными условиями для массообмена в псевдоожиженном слое и большой поверхностью частиц сорбента, покрытых биопленкой, что обеспечивает удержание в аппара-

те биомассы активного ила в высокой концентрации, а также сорбционными свойствами активированного угля, который способен к сорбции загрязнений сточной воды, микробных клеток и их экзоферментов, формируя таким образом специфическую биосистему с высокой деструктивной активностью.

В связи с явным преимуществом биосорбера перед другими биореакторами в скорости массо-

обмена определим показатели функционирования этого аппарата при очистке стока в условиях аэробно-анаэробного биопроцесса. Процесс отличался только тем, что циркулирующую через биосорбер жидкость продували воздухом для насыщения кислородом. Как и следовало ожидать, в аэробных условиях обработки стока производительность биосорбера существенно возросла и достигла 44 кг ХПК/(м³·сут) при требуемой степени очистки (табл. 2).

Таблица 1

**Показатели процесса очистки сточной воды
молокоперерабатывающего производства в анаэробных условиях**

Скорость протока сточной воды, ч ⁻¹	Загрязненность сточной воды по ХПК, мг/л	Остаточная за-грязненность очищенной воды по ХПК, мг/л	Количество удаленных за-грязнений по ХПК, мг/л	Степень очистки сточной воды по ХПК, %	Удельная про-изводительность биореактора, кг ХПК/(м ³ ·сут)
Биофильтр					
0,016	3300	560	2740	83	1,1
0,035		760	2540	77	2,1
0,047		880	2420	73	2,7
0,075		1420	1880	57	3,4
Комбинированный биореактор					
0,01	3000	90	2910	97	0,7
0,04		320	2680	89	2,6
0,075		500	2500	83	4,5
0,173		900	2100	70	8,7
Биосорбер					
0,13	1400	140	1260	90	3,9
0,37		220	1180	84	10,5
0,45		260	1140	81	12,3
1,26		380	1020	73	30,8

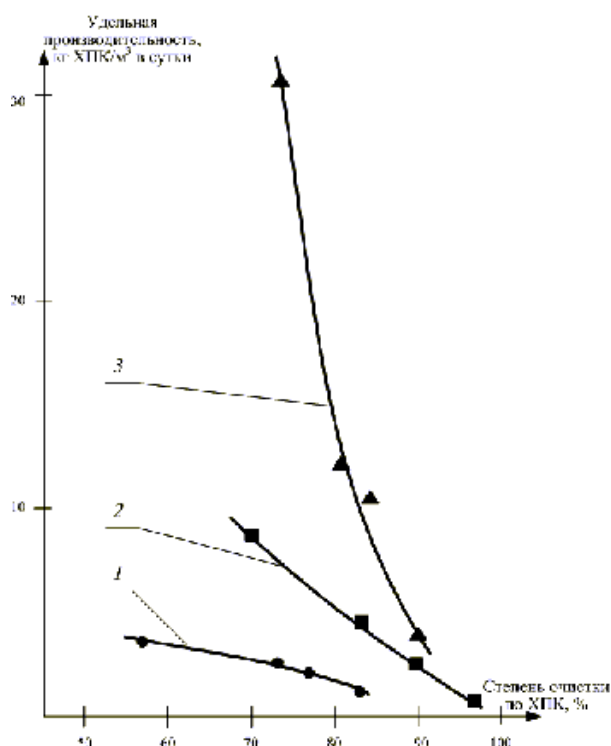


Рис. 2. Сравнительная эффективность функционирования анаэробных биореакторов:
1 – биофильтр; 2 – комбинированный биореактор; 3 – биосорбер

**Показатели функционирования биосорбера
при очистке сточной воды в условиях аэриоза**

Скорость потока сточной воды, ч ⁻¹	Остаточная загрязненность сточной воды по ХПК, мг/л	Количество удаленных загрязнений по ХПК, мг/л	Степень очистки сточной воды по ХПК, %	Удельная производительность биореактора, кг ХПК/(м ³ ·сут)
0,13	180	1890	91,3	5,9
0,37	315	1755	84,8	15,6
0,45	330	1740	84,0	18,8
1,26	600	1470	71,0	44,4

Заключение. Анаэробный биохимический процесс с использованием иммобилизованных микроорганизмов позволяет осуществить очистку сточной воды молокоперерабатывающего производства по показателю ХПК на 97%. Из числа исследованных анаэробных биореакторов самым высокопроизводительным является биосорбер с псевдоожиженным слоем частиц активированного угля, который обеспечивает требуемую степень очистки стока (70% по ХПК) при времени обработки сточной воды в аппарате 0,8 ч и нагрузке по разрушаемым загрязнениям 30,8 кг ХПК/(м³·сут). При переходе на аэробный режим функционирования удельная производительность биосорбера возрастает до 44,4 кг ХПК/(м³·сут). Принимая во внимание необходимость значительных затрат энергии на псевдоожижение сорбента в биосорбере, можно рекомендовать также для использования в производстве комбинированный биореактор на основе UASB-реактора (с гранулированной биомассой активного ила), удельная производительность которого составляет 8,7 кг ХПК/(м³·сут).

Окончательный выбор типа биореактора будет определяться местными условиями на предприятии.

Литература

1. Колесов, Ю. Ф. Аппараты для анаэробной биологической очистки сточных вод / Ю. Ф. Колесов // Изв. строительство. – 1996. – № 1. – С. 89–92.
2. Репин, Б. Н. Современные технологии анаэробной обработки производственных сточных вод / Б. Н. Репин // Водоснабжение и санитарная техника. – 1995. – № 5. – С. 27–29.
3. Калужный, С. В. Анаэробная биологическая очистка сточных вод / С. В. Калужный, Д. А. Данилович, А. Н. Ножевникова // Итоги науки и техники. Сер. биотехнол. – 1991. – № 29. – 156 с.
4. Очистка промышленных сточных вод прикрепленными микроорганизмами / П. И. Гвоздяк [и др.] // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7, № 1. – С. 64–68.
5. Кравец, В. В. Современное состояние использования биодисков в практике очистки сточных вод / В. В. Кравец, И. В. Березовская // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, № 2. – С. 209–216.
6. Технологія анаеробного очищення стічних вод на основі гранульованої біомаси / С. О. Потапенко [та інш.] // Екотехнол. и ресурсосбережение. – 1995, № 3. – С. 41–48.
7. Ровенская, И. А. Технология анаэробной биологической очистки сточной воды молокоперерабатывающего производства / И. А. Ровенская, Н. С. Ручай, Н. В. Гриц // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 76–79.
8. Ровенская, И. А. Очистка сточной воды молокоперерабатывающего производства в анаэробных биореакторах с иммобилизованными микроорганизмами / И. А. Ровенская, Н. С. Ручай, Н. В. Гриц // Вести НАН. Сер. биол. – 2006. – № 1. – С. 72–76.
9. Liuchun, Yang. [Исследование реактора с псевдоожиженным слоем] / Yang Liuchun, Tong Zhiquan // Environ. Sci. – 2003. – № 5. – С. 39–43.
10. Ручай, Н. С. Экологическая биотехнология: учеб. пособие / Н. С. Ручай, Р. М. Маркевич. – Минск: БГТУ, 2006. – 312 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ БИОСОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННОГО СТОКА ОАО «ПОЛИМИР»

The experimental test results of biosorption technological process to chemical wastewater from nitriles by open joint-stock company «Polymir» at industrial operation are presented in this work. Specific productivity was 6–9 kg COD/(m³·day), and nitriles destruction rate per unit of sorbent mass 18 mg/(g·day) has been achieved. Possibility of biosorber effective work at industrial conditions (low temperature (about 20°C) and sizeable fluctuation of wastewater dirtiness level) has been demonstrated. Local wastewater treatment from chemical substances will allow to reduce the load of nitriles to municipal biological wastewater treatment construction, to normalize oxidative ability of activated sludge and reduce energy costs to treatment process of wastewater total volume.

Введение. В сфере промышленного производства Республики Беларусь значительный объем сточных вод образуется в нефтехимической отрасли, стоки предприятий которой отличаются присутствием чужеродных для окружающей среды токсичных загрязнителей. Сброс химически загрязненного стока на городские биоочистные сооружения без предварительной очистки от токсичных соединений невозможен из-за угнетения жизнедеятельности биоценоза активного ила аэротенков.

Особенностью сточной воды ПО «Полимир» (г. Новополоцк, Республика Беларусь), являющегося крупным производителем полиакрилонитрильных волокон и мономеров для их производства, являются значительные колебания качественного и количественного состава токсичных загрязнителей (органических соединений ряда нитрилов), что оказывает негативное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов активного ила и приводит к снижению эффективности биологической очистки сточной воды.

Выполненные исследования [1, 2] показали, что для детоксикации химически загрязненного производственного стока применим биосорбционный метод, при котором в одном аппарате (биосорбере) совмещаются процессы адсорбции и биохимического окисления загрязняющих веществ. При этом в реакционной зоне аппарата создается высокая концентрация микроорганизмов-деструкторов и их экзоферментов, обеспечивается защитное действие сорбента (активированного угля) по отношению к микроорганизмам при повышенных концентрациях токсичных загрязнителей.

В результате проведенных экспериментов по моделированию процесса очистки производственного стока ОАО «Полимир» (г. Новополоцк) установлено, что увеличение концентрации ацетонитрила и нитрила акриловой кислоты в стоке до уровня 3000 мг/л не оказывает заметного ингибирующего воздействия на микроорганизмы, закрепленные на поверхности активированного угля, тогда как окислительная способность активного ила аэротенков снижается при концентрации указанных выше соеди-

нений в стоке более 50 мг/л. Биосорбер с псевдоожиженным слоем частиц активированного угля продемонстрировал устойчивые и высокие эксплуатационные характеристики. В аэробных условиях обработки химически загрязненной сточной воды удельная производительность биосорбера достигает 10 кг ХПК/(м³·сут). Обогащение сточной воды биогенными элементами повышает степень ее очистки и удельную производительность биосорбера. На основании результатов исследований разработан технологический процесс биосорбционной очистки сточной воды производства полимеров от соединений ряда нитрилов.

В настоящей работе представлены результаты опытной проверки разработанного технологического процесса в условиях промышленной эксплуатации.

Установки и методы. Монтаж опытной установки производительностью 1500 л/сут был осуществлен на распределительной чаше загрязненной химическими веществами сточной воды ОАО «Полимир» в цехе 020 (очистные сооружения). Схема опытной установки представлена на рис. 1. Сточная вода, загрязненная токсичными органическими соединениями, насосом подается в нижнюю часть биосорбера, представляющего собой колонну диаметром 250 мм и высотой 1800 мм, в которой на металлической сетке, установленной на высоте 200 мм от дна аппарата, размещен активированный уголь АГ-5 (размер частиц – 1–1,5 мм) в количестве 8 кг. В верхней части аппарата установлена пластиковая сетка для предупреждения выноса частиц активированного угля из аппарата. Размер ячеек верхней и нижней сеток – 1 мм. Из верхней части аппарата очищаемая вода самотеком выводится в промежуточную емкость объемом 100 л, в которой насыщается кислородом продувкой воздухом, и циркуляционным насосом возвращается в биосорбер. Циркуляция очищаемой воды через биосорбер обеспечивает формирование псевдоожиженного слоя частиц активированного угля. Отвод биологически очищенной воды осуществляется самотеком из верхней части промежуточного сборника.

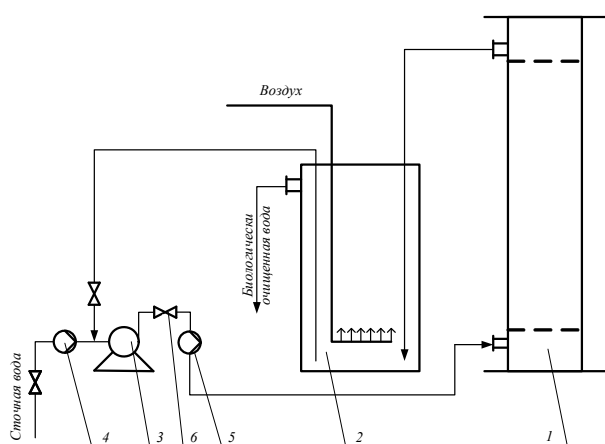


Рис. 1. Технологическая схема опытной установки для биосорбционной очистки сточной воды ОАО «Полимир»:
1 – биосорбер; 2 – аэрационная емкость;
3 – центробежный насос; 4, 5 – расходомер;
6 – задвижка

В эксперименте осуществляли обогащение производственного стока фосфором в неорганической форме (ортофосфорная кислота) в количестве, соответствующем соотношению БПК : Р = 100 : 1.

Для определения химического потребления кислорода использовали бихроматный экспрессный метод, основанный на реакции окисления органических и неорганических веществ бихроматом калия в кислой среде [3, с. 39–40].

Массовую концентрацию аммонийного азота и суммарное содержание азотсодержащих

органических соединений ряда нитрилов определяли по МВИ. МН 1516–2001 «Методика выполнения измерений концентрации аммонийного азота и нитрилов в сточных водах титриметрическим методом».

Массовую концентрацию растворенного кислорода определяли с использованием кислородомера типа АЖА-101.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Апробация разработанной биосорбционной технологии проводилась в период с 12 ноября по 7 декабря 2007 г. на смешанном потоке химически загрязненной сточной воды.

Концентрация соединений нитрильного ряда в химически загрязненной воде значительно изменяется на протяжении суток (на рис. 2 показаны колебания этой величины в период с 28 ноября по 7 декабря 2007 г.). При обработке результатов испытаний рассчитывали средние значения показателей.

Результаты испытаний, представленные в таблице, коррелируются с полученными ранее в лабораторных условиях экспериментальными данными и подтверждают высокую эффективность биосорбционного метода предварительной очистки сточной воды полимерного производства: степень очистки химически загрязненного производственного стока по соединениям ряда нитрилов достигает 77% (рис. 3). Удельная производительность биосорбера по деструктированным загрязнениям составила 6–9 кг ХПК/(м³·сут) (рис. 4), а скорость деструкции органических соединений ряда нитрилов в расчете на единицу массы активированного угля достигает 18 мг/(г·сут) (рис. 5).

Таблица

Результаты испытаний опытной биосорбционной установки

Расход сточной воды, л/ч	Время пребывания в биосорбере, ч	Темпе- ратура, °С		рН		Растворенный кислород, мг/л	ХПК, мг/л		Азот аммо- нийный (в пересчете на азот), мг/л		Азот нитрилов, мг/л			
											на нит- рильную группу		на нитрил акриловой кислоты	
		Вход	Выход	Вход	Выход		Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход
10	7,5	20	17	8,6	7,8	4,67	550	330	34,3	20,7	86,5	35,0	176,2	71,3
10	7,5	26	20	9,9	8,0	4,55	660	330	69,9	44,0	72,1	16,2	146,9	33,0
30	2,5	25	20	9,6	8,4	3,78	740	350	46,6	26,2	102,6	42,0	209,1	85,6
45	1,7	22	20	9,8	9,1	3,48	620	330	56,8	40,0	76,8	32,2	156,5	65,2
50	1,5	23	19	11,8	9,5	5,24	630	320	52,8	41,2	85,9	30,3	175,0	61,8
80	1,1	21	19	9,5	8,9	2,17	750	410	45,1	36,4	74,4	42,3	151,6	86,2

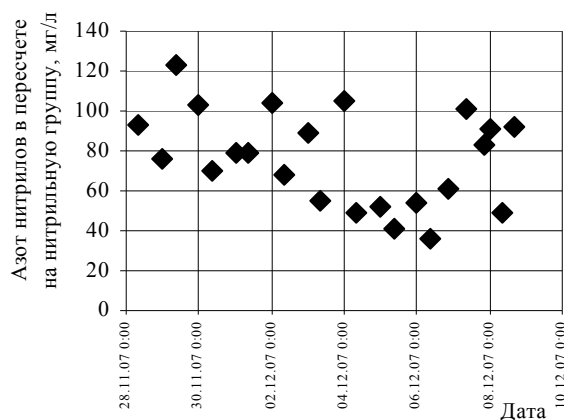


Рис. 2. Концентрация соединений ряда нитрилов в исходной сточной воде

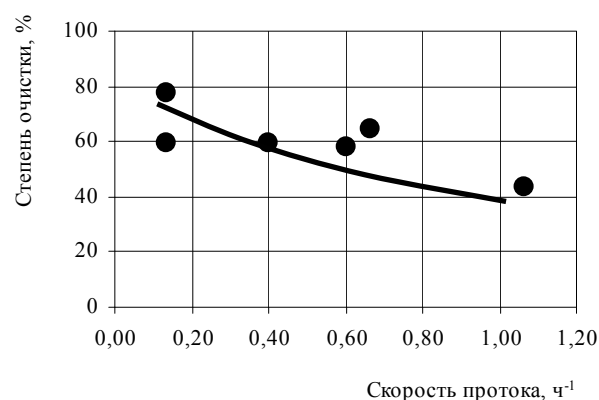


Рис. 3. Эффективность очистки сточной воды по органическим соединениям ряда нитрилов

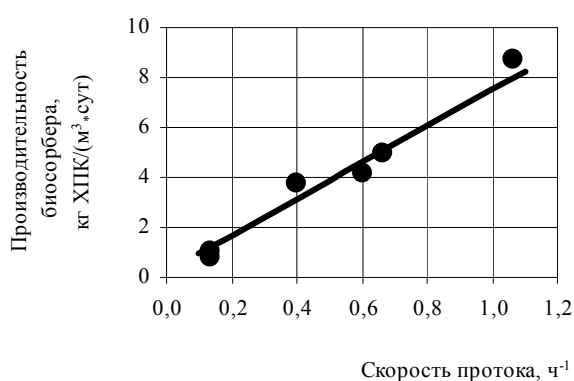


Рис. 4. Удельная производительность биосорбера по разрушенным загрязнениям (на единицу рабочего объема биосорбера)

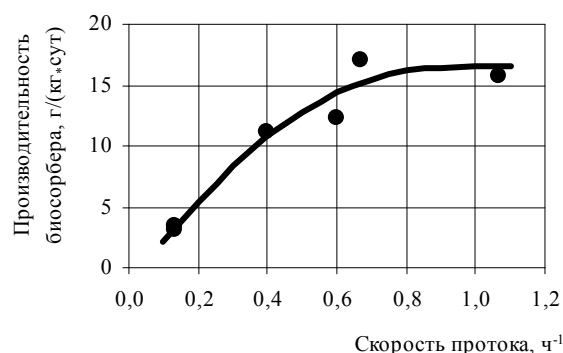


Рис. 5. Удельная производительность биосорбера по разрушенным органическим соединениям ряда нитрилов (на единицу массы активированного угля)

Закключение. Результаты опытных испытаний разработанной технологии биосорбционной очистки химически загрязненного производственного стока свидетельствуют о возможности эффективного функционирования биосорбера в производственных условиях: при низких температурах (около 20°C) и значительных колебаниях входных параметров сточной воды (концентрации нитрилов, pH сточной воды) степень очистки по соединениям ряда нитрилов достигает 77%, а производительность биосорбера составляет 6–9 кг ХПК/(м³·сут).

Использование биосорбционного метода для очистки сточной воды производства нитрила акриловой кислоты позволит снизить нагрузку на биологические очистные сооружения по соединениям ряда нитрилов, нормализовать окислительную способность активного ила биоочистных сооружений и снизить

затраты энергии на очистку общего объема сточных вод.

Литература

1. Рымовская, М. В. Технология детоксикации сточной воды производства полимеров // М. В. Рымовская, Н. С. Ручай / Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 226–230.
2. Рымовская, М. В. Дегидрогеназная активность ила биоочистных сооружений как показатель токсичности сточных вод химических производств / М. В. Рымовская, Н. С. Ручай // Экологические проблемы западного региона Беларуси: сб. науч. статей / Гродн. гос. ун-т им. Я. Купалы; редкол.: проф. Е. П. Кремлев. – Гродно, 2007. – С. 300–302.
3. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье [и др.]. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

З. Е. Егорова, доцент; А. Н. Никитенко, аспирант; В. В. Михайлова, аспирант

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

The purpose of researches was to study mineral structure of some of the most known in territory of the Republic of Belarus of medicinal grasses and such widespread fruit raw material, as apples. In more detail we have examined such macrocells, as sodium, potassium, calcium, magnesium. Objects of research became following medicinal grasses: a calendula (inflorescences), a cornflower dark blue (inflorescences), wild strawberry wood (leaves), origanum vulgare (an elevated part), a wormwood bitter (an elevated part), Inula helenium (roots) and following sorts of apples, as Anthonovca, Antear, Banana apple, Belarusian soft.

Carried out researches have shown, that analyzed vegetative raw material richly mineral substances. In medicinal grasses and apples most of all potassium, there is less than calcium, it is even less than magnesium and sodium.

Введение. Минеральные вещества наравне с витаминами играют важную роль в различных обменных процессах организма человека: выполняют пластическую функцию, участвуют в построении костной ткани и регуляции водно-солевого и кислотно-щелочного равновесия, входят в состав многих ферментных систем [1].

Основным источником поступления этих важных питательных веществ в организм человека являются пищевые продукты, в том числе растительные. Изучению минерального состава продуктов растительного происхождения посвящено достаточно много работ, в которых особое внимание уделяется методам его определения [2–12].

Анализ литературы в данной области показал, что большинство авторов для определения количественного и качественного состава минеральных веществ применяли физико-химические методы, в частности оптические и электрохимические [2–9]. Так, для изучения содержания натрия, калия, кальция и магния во фруктовых и овощных соках использовали спектрофотометрический метод атомной абсорбции [2]. Концентрацию железа в пищевых продуктах и в растительном сырье определяли колориметрическим [3], фотометрическим [4] методами, а также методом атомно-абсорбционной спектроскопии [5]. В работах [6–9] для определения цинка в растительном сырье применяли полярографический и спектрометрический методы. Имеются сведения [10] об использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии для изучения минерального состава растительного сырья.

В последнее время в литературе появились данные о перспективности применения метода капиллярного электрофореза для количественного определения макро- и микроэлементов в пище [11, 12]. К достоинствам данного метода относят:

- быстроту получения результатов и высокую эффективность разделения;
- отсутствие дорогостоящего оборудования и незначительные (нанолитровые) объемы пробы.

Целью данной работы было определение возможности применения метода капиллярного электрофореза для изучения минерального состава растительной продукции.

Основная часть. Объектами исследования были:

– высушенные лекарственные травы (соцветия календулы и василька синего, листья земляники лесной, надземная часть душицы обыкновенной и полыни горькой, корни девясила высокого);

– свежие яблоки следующих товарных сортов: Антоновка обыкновенная, Банановое, Белорусское малиновое и Антей.

О минеральном составе объектов исследования судили по содержанию таких макроэлементов, как калий (K), кальций (Ca), натрий (Na) и магний (Mg).

Для количественного определения вышеперечисленных макроэлементов использовали электрофоретический прибор «Капель103Р» с программным обеспечением «МультиХром для Windows». Погрешность измерения прибора ± 8 для калия (K) составляет 8%, а для кальция (Ca), магния (Mg) и натрия (Na) – 10%.

За основу проведения исследований была взята стандартизированная методика выполнения измерений массовых концентраций катионов в воде [13], включающая следующие стадии:

- отбор проб;
- подготовку проб;
- градуировку прибора;
- проведение измерений;
- обработку результатов.

Отбор проб осуществляли по СТБ 1036 [14].

Для *пробоподготовки* отобранных образцов анализируемого растительного сырья использовали метод сухого озоления в соответствии с ГОСТ 26929 [15]. С этой целью отобранные пробы лекарственных трав измельчали, отбирали навески требуемой массы, помещали в тигли и на электроплитке осторожно проводили обугливание, не допуская сильного дымления. После прекращения вы-

деления дыма тигли с обугленными навесками помещали в холодную электропечь.

Аналогичные манипуляции осуществляли и с яблоками, которые предварительно высушивали в сушильном шкафу до массовой доли влаги 5–6%.

Минерализацию подготовленных объектов исследования проводили в течение 10–15 ч до получения серой золы путем постепенного повышения температуры электропечи на 50°C через каждые 30 мин, доводя ее до 450°C.

Затем тигли с золой охлаждали до комнатной температуры, смачивали содержимое минимальным количеством раствора азотной кислоты, которую выпаривали досуха на водяной бане с последующей выдержкой в сушильном шкафу при температуре до 140°C. После охлаждения тигли с навесками снова помещали в охлажденную электропечь, постепенно нагревали ее до температуры 300°C и выдерживали в течение 0,5 ч. Указанный цикл повторяли несколько раз, пока зола в тиглях не становилась белого или слегка окрашенного цвета, без наличия обугленных частиц.

Белую золу растворяли при нагревании в азотной кислоте (1 : 1), растворы упаривали до влажных солей, осадки вновь растворяли в 25 см³ 1%-ной азотной кислоты, а затем разбавляли дистиллированной водой до получения pH растворов ≥ 4 и фильтровали через сухой фильтр «синяя лента». Полученные таким образом растворы исследуемых растительных продуктов использовали для количественного определения в них искомых макроэлементов.

Градуировку системы капиллярного электрофореза «Капель 103Р» осуществляли, используя не менее семи стандартных растворов разной концентрации каждого из катионов.

Выход катионов осуществлялся в следующем порядке: калий, натрий, магний и кальций. На рис. 1 показана электрофореграмма градуировочного раствора.

Результаты исследований и их обсуждение. На рис. 2 представлена электрофореграмма соцветий календулы. Высота и площадь пиков на ней являются характеристиками анализируемых макроэлементов. Появление пика по времени определяет принадлежность к соответствующему элементу, а площадь пика указывает на его концентрацию в пробе. Аналогичные электрофореграммы были получены для всех исследованных нами лекарственных растений.

Обобщенные результаты измерений массовых концентраций калия, натрия, магния и кальция в исследуемых лекарственных травах представлены на рис. 3.

Как показано на рис. 3, в изученных нами образцах лекарственных трав больше всего содержалось калия: от 767,71 мг/100 г СВ в душице обыкновенной до 2053,47 мг/100 г СВ в полыни горькой. Вторым по количественному значению был кальций: от 609,98 мг/100 г СВ в полыни горькой до 1061,23 мг/100 г СВ в душице обыкновенной. На долю магния в исследованных лекарственных растениях приходилось 168,98–284,02 мг/100 г СВ, содержание натрия колебалось в пределах 24,10–79,99 мг/100 г СВ.

Сравнение изученных нами лекарственных трав по массовым концентрациям измеряемых макроэлементов показало наибольшую ценность в этом отношении корней девясила (мг/100 г СВ): К – 1550,69; Na – 60,58; Mg – 284,02; Ca – 728,37.

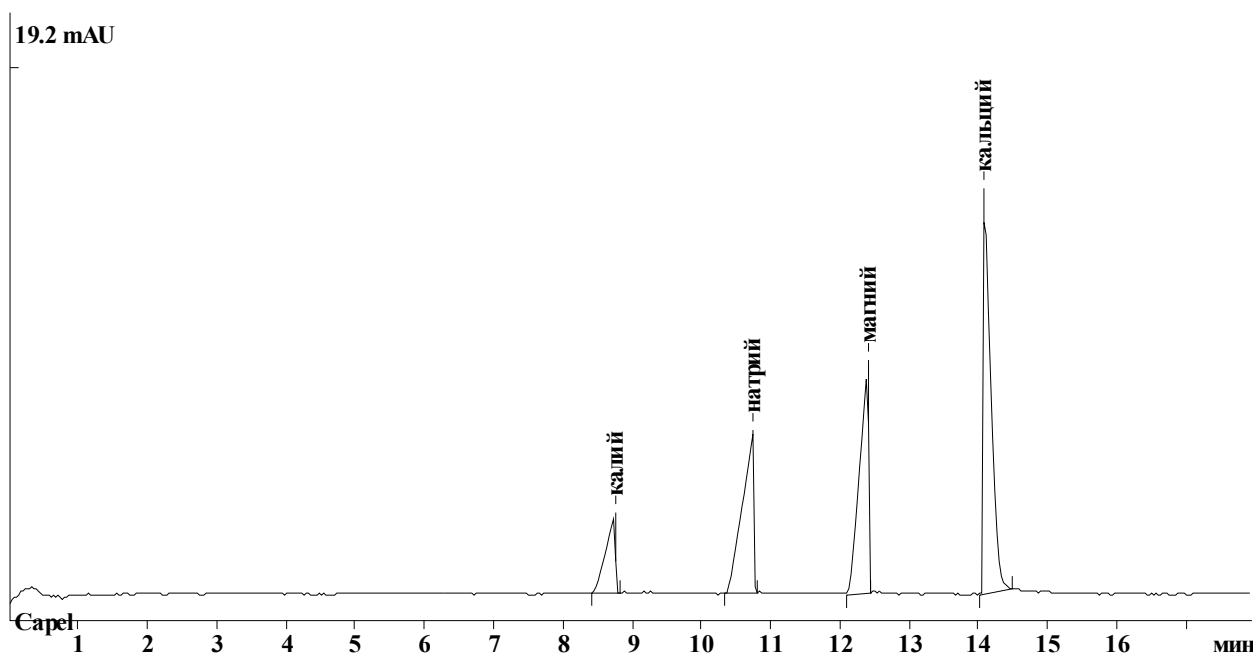


Рис. 1. Электрофореграмма градуировочного раствора

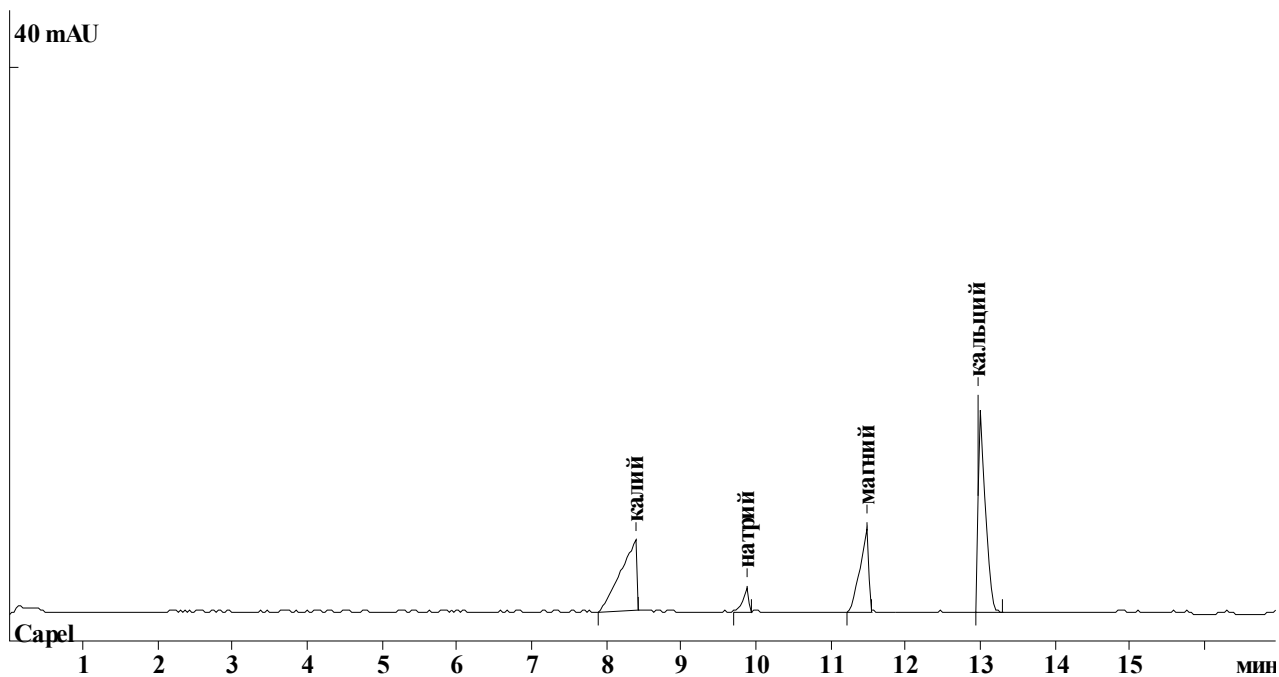


Рис. 2. Электрофореграмма соцветий календулы

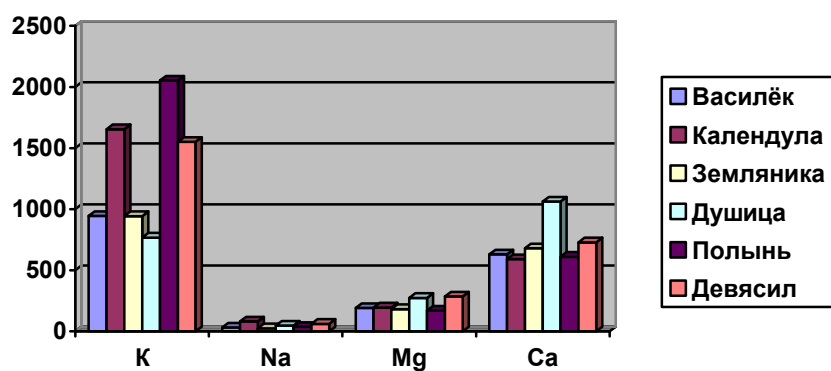


Рис. 3. Содержание макроэлементов в лекарственных травах (мг/100г сухого вещества)

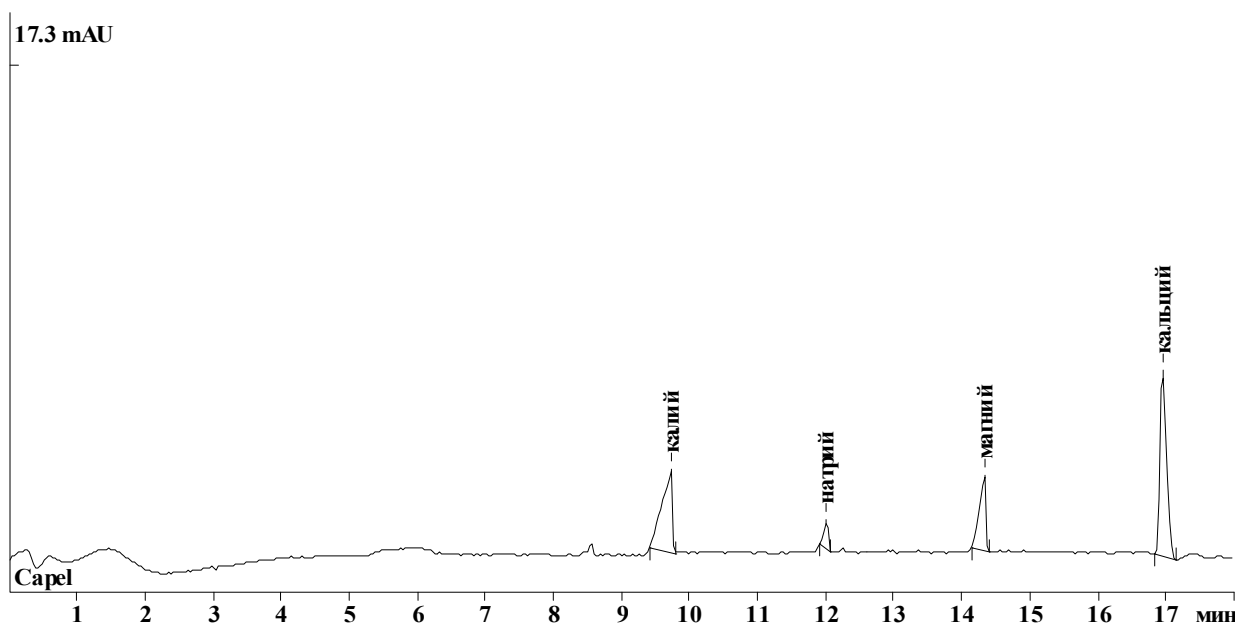


Рис. 4. Электрофореграмма яблок сорта Банановое

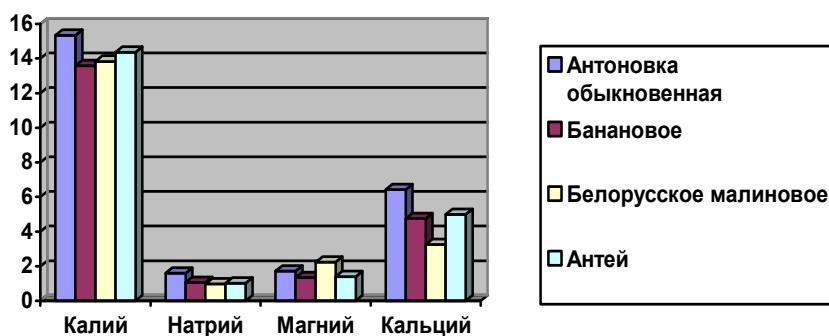


Рис. 5. Содержание макроэлементов в плодах яблок разных сортов (мг/100 г сухого вещества)

Результаты измерений количественного содержания калия, натрия, магния и кальция в яблоках районированных в Беларуси сортов представлены на рис. 4, 5.

Как видно из приведенных данных (рис. 5), содержание макроэлементов в исследованных сортах яблок по сравнению с лекарственными травами невелико. Так, массовая концентрация калия в плодах яблок (мг/100 г СВ) колебалась в пределах 13,59–15,34, кальция – 3,25–6,43, магния – 1,33–2,23, натрия – 0,97–1,59. Также следует отметить, что из всех изученных нами сортов яблок наибольшее содержание макроэлементов было в Антоновке обыкновенной, наименьшее – в Банановом.

Известно, что для нормального усвоения некоторых макроэлементов организмом человека из пищи они должны присутствовать в ней в определенных соотношениях [1].

В таблице представлены массовые соотношения кальция и магния в исследованных нами лекарственных растениях и свежих яблоках.

Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что в исследованных нами растительных продуктах оптимальное соотношение кальция и магния было обнаружено только в яблоках сорта Белорусское малиновое. В остальных образцах яблок и лекарственных трав данное соотношение элементов значительно ниже допустимого.

Вывод. Таким образом, проведенные нами исследования показали, что метод капиллярного электрофореза может быть использован для измерения количественного содержания макроэлементов в растительном сырье.

Среди изученных образцов лекарственных трав наиболее предпочтительным, исходя из содержания четырех измеряемых макроэлементов, были корни девясила высокого.

Плоды яблок сорта Антоновка обыкновенная оказались наиболее богаты калием (15,34 мг /100 г СВ), кальцием (6,43 мг/100 г СВ) и натрием (1,59 мг/100 г СВ) по сравне-

нию с другими сортами яблок, районированными в Беларуси и изученными нами.

Таблица
Массовые соотношения кальция и магния в объектах исследования

Объекты исследо- ваний	Соотношение Са : Mg		
	факти- ческое	опти- мальное	допусти- мое
Лекарственные травы			
Василек	1 : 0,30	1 : 0,6	1 : (0,5–1)
Календула	1 : 0,33		
Земляника	1 : 0,27		
Душица	1 : 0,26		
Полынь	1 : 0,27		
Девясил	1 : 0,39		
Свежие яблоки сортов			
Антоновка обычно- венная	1 : 0,27	1 : 0,6	1 : (0,5–1)
Белорус- ское мали- новое	1 : 0,68		
Банановое	1 : 0,28		
Антей	1 : 0,29		

Самое близкое к оптимальному для усвоения организмом человека соотношение кальция и магния было обнаружено только у яблок сорта Белорусское малиновое. Во всех остальных объектах исследования содержание магния было ниже допустимого уровня, что подтверждает сложившееся мнение о низкой усвояемости данных макроэлементов из растительной пищи.

Литература

- Егорова, З. Е. Сертификация продовольственных товаров: уч. пособие для студ. спец. «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / З. Е. Егорова, Н. Д. Коломиец. – Минск: БГТУ, 2005. – 45 с.
- Соки овощные и фруктовые. Определение содержания натрия, калия, кальция и маг-

ния. Спектрофотометрический метод атомной абсорбции: EN 1134:1994. – Введ. 04.10.1994. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 8 с.

3. Продукты пищевые. Методы определения железа: ГОСТ 26928–86. – Взамен ГОСТ 13195–73; введ. 01.07.1988. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 6 с.

4. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Определение содержания железа. Фотометрический метод с применением 1,10-фенантролина: ISO 5517:1978. – Введ. 01.01.1978. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 8 с.

5. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Определение содержания железа спектрометрическим методом атомной абсорбции в пламени: ISO 9526:1990. – Введ. 01.01.1990. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 8 с.

6. Сырье и продукты пищевые. Метод определения цинка: ГОСТ 26934–86. – Взамен ГОСТ 5370–58; введ. 01.12.1986. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 8 с.

7. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Определение содержания цинка. Часть 1. Полярографический метод: ISO 6636-1:1986. – Введ. 15.04.1986. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 8 с.

8. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Определение содержания цинка. Часть 2. Спектрометрический метод атомной абсорбции: ISO 6636-2:1981. – Введ. 15.10.1981. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 8 с.

9. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Определение содержания цинка.

Часть 3. Спектрометрический метод с применением дитизона: ISO 6636-3:1983. – Введ. 01.01.1983. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 8 с.

10. Шатц, В. Д. Высокоэффективная жидкостная хроматография / В. Д. Шатц, О. В. Сахартова. – М.: Наука, 1988. – 390 с.

11. Емельянов, С. А. Механизмы разделения в капиллярном электрофорезе / С. А. Емельянов, А. Р. Цыганов. – Минск: Белорус. с.-х. акад., 1996. – 46 с.

12. Система капиллярного электрофореза / Сост. Н. В. Комарова. – СПб.: Петрополис, 2001. – 38 с.

13. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов цезия, калия, натрия, лития, магния, кальция, стронция, бария в пробах питьевых, природных и сточных вод и аммония в пробах сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель»: РНД РФ 14.1:2:4.167. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 33 с.

14. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности: СТБ 1036–97. – Введ. 01.07.2000. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 32 с.

15. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: ГОСТ 26929–94. – Взамен ГОСТ–26929-86; введ. 01.07.1996. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 20 с.

А. Н. Волкович, ассистент; И. И. Глоба, доцент; И. В. Лайковская, мл. науч. сотрудник

ОСОБЕННОСТИ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРОВ

Traditional physical and chemical characteristics of fats and oils such as acid number, iodine value and other, determined by simple ways of chemical analysis is insufficient for deciding of technological questions, for identification of edible fats, for estimation of quality of them at present time. Because of this if early fatty acid composition was estimated as a secondary characteristic of fat, it is perceive as a most important one at now. The fatty acid composition of samples of fats for margarines and culinary oils was investigated by the method of gas chromatography. Essential difference of their fatty acid contents and assortment was demonstrated. This results purpose to form fatty compositions with optimal property.

Введение. В настоящее время для масложивой отрасли, как и для пищевой промышленности в целом, актуальным является повышение качества продукции, что невозможно без совершенствования методов его контроля и стандартизации. Традиционные физико-химические показатели, такие как кислотное число, йодное число, перекисное число и другие брутто-характеристики, определяемые простыми способами химического анализа, в настоящее время уже недостаточны для решения технологических вопросов, для оценки качества жировых продуктов, идентификации их натуральности, определения аутентичности сортов масла и так далее. Вследствие этого если раньше жирнокислотный состав оценивался как второстепенный показатель жира, то сейчас он воспринимается как наиболее достоверный критерий его пищевой ценности [1]. Решение этих проблем возможно только при широком внедрении в промышленную практику современных прецизионных инструментальных методов, в первую очередь хроматографических, которые позволяют получать наиболее полную информацию о продукте, проводить дифференциацию жиров различного происхождения, которая в первую очередь обусловлена определенным набором жирных кислот, входящих в их состав.

Отражением настоятельной потребности в переходе к использованию современных методов контроля является то, что в последнее время в нашей республике активно вводятся в действие национальные стандарты, гармонизированные с международными стандартами ИСО: СТБ ИСО 15304–2007 «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания транс-изомеров жирных кислот в растительных маслах методом газовой хроматографии», СТБ ИСО 5509–2007 «Жиры и масла животные и растительные. Методики получения метиловых эфиров жирных кислот». Также введены нормированные диапазоны, характеризующие жирнокислотный состав масел, жиров и маргариновой продукции [2–4].

Несомненно, что высококачественный, безопасный и конкурентоспособный жировой продукт может быть произведен при учете

комплекса показателей сырья, используемого для их производства, в первую очередь ассортимента и соотношения индивидуальных жирных кислот, содержания витаминов, фосфолипидов, холестерина, физико-химических свойств, органолептических показателей.

При этом одно из важнейших мест в наборе характеристик используемого сырья занимает качественный и количественный жирнокислотный состав сырьевого продукта [5]. Например, доказано, что физические характеристики, в частности консистенция маргарина, его текстура, цвет, внешний вид, способность к намазыванию, стабильность эмульсии, а также вкус и функциональные свойства определяются жирнокислотным составом [6].

Цель работы – изучение состава растительных жиров, используемых в качестве сырьевых компонентов при производстве мягких и твердых маргаринов и кулинарных жиров, предназначенных:

- для использования в сети объектов общественного питания (при производстве кулинарных и кондитерских изделий);
- использования в отраслях пищевой промышленности;
- реализации через сеть розничной торговли для непосредственного употребления в пищу и использования в домашней кулинарии.

Основная часть. Жирнокислотный состав образцов растительных жиров определяли на хроматографе HP 4890D, снабженном пламенно-ионизационным детектором.

Методика основана на гидролизе триглицеридов жирных кислот, которыми являются жиры и масла, до свободных жирных кислот. Для повышения летучести жирных кислот в хроматографической колонке при разделении предварительно проводится их этерификация метилатом натрия. Для этого в соответствии с [4, 7] около 100 г образца предварительно выдерживали в стеклянном стакане в сушильном шкафу при температуре 40–45°C до полного расплавления, фильтровали через бумажный фильтр, а затем отбирали пипеткой 2–3 капли жира для анализа. Отобранные пробы растворяли в 1,9 см³ гексана, в этот раствор вводили 0,1 см³ раствора метилата натрия в абсолютном

метаноле (2 моль/л). После интенсивного перемешивания в течение 2 мин реакционную смесь отстаивали 5 мин и фильтровали через бумажный фильтр; для анализа отбирали 0,1 мкл полученной смеси.

Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м; неподвижная жидкая фаза Innowax; газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин; программирование температуры: начальная температура колонки – 180°C (600 с), скорость нагрева – 2°C/мин; конечная температура колонки – 220°C (1200 с), температура испарителя – 250°C, температура печи детектора – 250°C.

Идентификацию индивидуальных жирных кислот, входящих в состав исследованных образцов растительных жиров, проводили по равенству характеристик удерживания отдельных компонентов с компонентами стандартной смеси метиловых эфиров жирных кислот.

Было исследовано 5 образцов растительных жиров для производства маргарина.

На рис. 1 представлена хроматограмма образца 1 растительного жира, из которого видно, что используемые условия хроматографирова-

ния обеспечивают полное разделение компонентов, пики симметричны, не налагаются друг на друга, что свидетельствует о высоком качестве разделения.

Сравнением со стандартным образцом были идентифицированы метиловые эфиры 13 кислот: октановой (1), декановой (2), додекановой (3), тетрадекановой (4), гексадекановой (5), октадекановой (6), цис-9-октадеценовой (7), транс-9-октадеценовой (8), цис-9-цис-12-октадекадиеновой (9), цис-6-цис-9-цис-12-октадекатриеновой (10), эйкозановой (11), цис-9-эйкозеновой (12), докозановой (13). Количественное содержание этих кислот (в процентах от общего содержания жирных кислот) в образцах приведено в таблице.

Как видно из таблицы, главными компонентами образца 1 являются насыщенные жирные кислоты – лауриновая, миристиновая, пальмитиновая. Их суммарное содержание в образце составляет 81,2%. Содержание моновенасыщенной олеиновой кислоты невысокое – 12,5%. Отличительной характеристикой данного образца является наличие в нем низших жирных кислот – каприловой и каприновой, суммарное содержание которых достигает 5,0%.

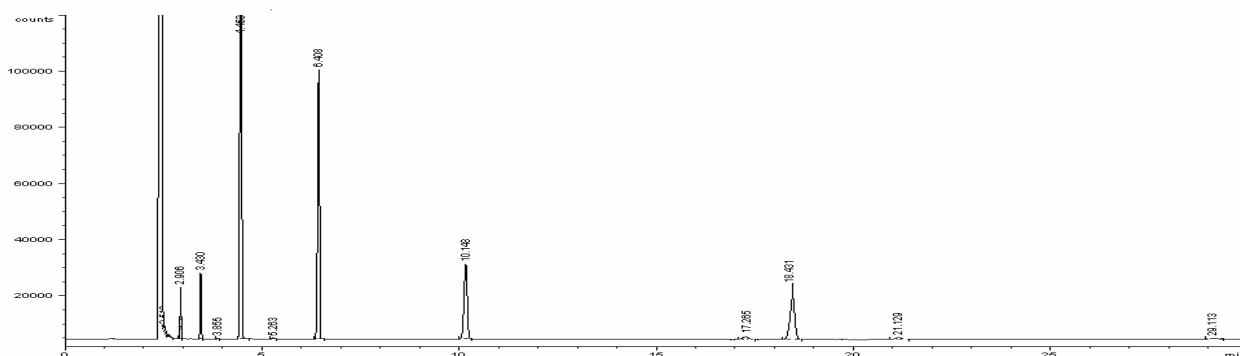


Рис. 1. Хроматограмма образца 1 растительного жира

Таблица

Жирнокислотный состав растительных жиров, используемых в производстве маргарина

№	Наименование жирной кислоты	Время удерживания, мин	Содержание компонента, %				
			Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
1	Каприловая C _{8:0}	2,9063	2,1	—	—	—	—
2	Каприновая C _{10:0}	3,4303	2,9	—	0,1	—	—
3	Лауриновая C _{12:0}	4,4534	54,1	0,4	0,3	—	0,6
4	Миристиновая C _{14:0}	6,4083	18,0	1,0	1,1	0,2	1,2
5	Пальмитиновая C _{16:0}	10,1479	9,1	29,9	33,0	9,2	39,2
6	Стеариновая C _{18:0}	17,2646	0,1	7,7	6,1	6,1	4,5
7	Олеиновая C _{18:1}	18,4307	12,5	49,3	55,1	54,3	46,7
8	Элаидиновая C _{18:1}	18,9517	—	3,5	1,8	6,6	1,3
9	Линолевая C _{18:2}	21,1293	0,5	0,6	0,3	9,5	1,6
10	γ-Линоленовая C _{18:3}	25,3763	—	0,2	0,1	0,3	—
11	Арахидиновая C _{20:0}	29,1106	0,1	0,7	0,5	0,3	0,4
12	Гондоиновая C _{20:1}	30,6038	—	0,2	—	0,4	0,6
13	Бегеновая C _{22:0}	43,1345	—	0,1	—	0,7	—

Сопоставление качественного и количественного состава данного образца с требованиями ГОСТ 30623, регламентирующего показатели качества индивидуальных растительных масел и жиров, позволяет заключить, что образец 1 – это чистое пальмоядровое масло.

Такой вывод наглядно подтверждает рис. 2, из которого видно, что все компоненты этого образца укладываются в границы трендов, установленных для подлинных образцов пальмоядрового масла.

Из таблицы также видно, что образцы 2–5, анализ которых проведен в условиях, аналогичных анализу образца 1, по жирнокислотному составу резко отличаются от образца 1. В первую очередь это отличие состоит в том, что суммарное содержание низших насыщенных жирных кислот $C_{8:0} - C_{14:0}$ с 77,1% снижается до 0,2–1,8%.

Суммарное содержание ненасыщенных жирных кислот, количество которых в образце 1 составляет лишь 13,0% повышается до 53,8% в образце 2, до 57,3% в образце 3, до 71,0% в образце 4 и до 50,2% в образце 5. Кроме того, в

образцах 4 и 5 в заметных количествах присутствует эссенциальная линолевая кислота, а также ее трансизомер – элаидиновая кислота.

Сопоставление результатов экспериментального исследования образцов 2–5 с жирнокислотным составом кокосового, пальмоядрового и пальмового масел, наглядно представленное рис. 3–5, показывает, что исследованные образцы не являются индивидуальными маслами указанных видов. Как видно из рис. 5, в их состав входят жирные кислоты, являющиеся основными компонентами пальмового масла, однако количественное содержание этих компонентов выходит за рамки трендов, установленных для подлинных образцов этого вида растительных масел.

От чистых кокосового и пальмоядрового масел образцы 2–5 отличаются как по ассортименту содержащихся в них жирных кислот (отсутствием компонентов $C_{8:0} - C_{14:0}$), так и по количественному содержанию имеющихся кислот.

Можно предположить, что образцы 2–5 являются смесевыми композициями растительных жиров и растительных масел, подвергнутых дополнительной обработке.

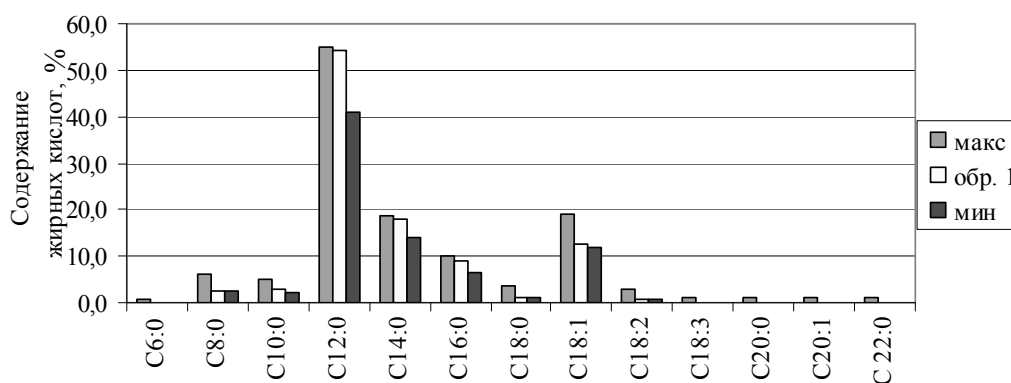


Рис. 2. Диапазон содержания жирных кислот в пальмоядровом масле и образце 1

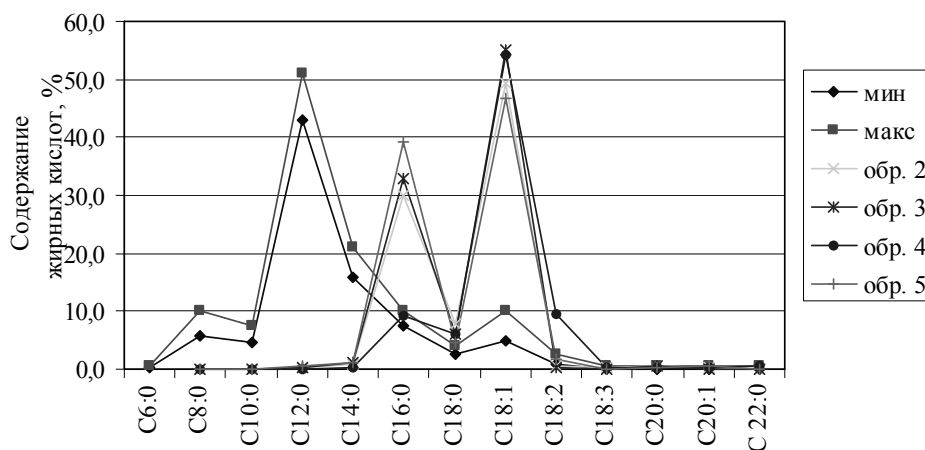


Рис. 3. Соотношение содержания жирных кислот в кокосовом масле и исследуемых образцах

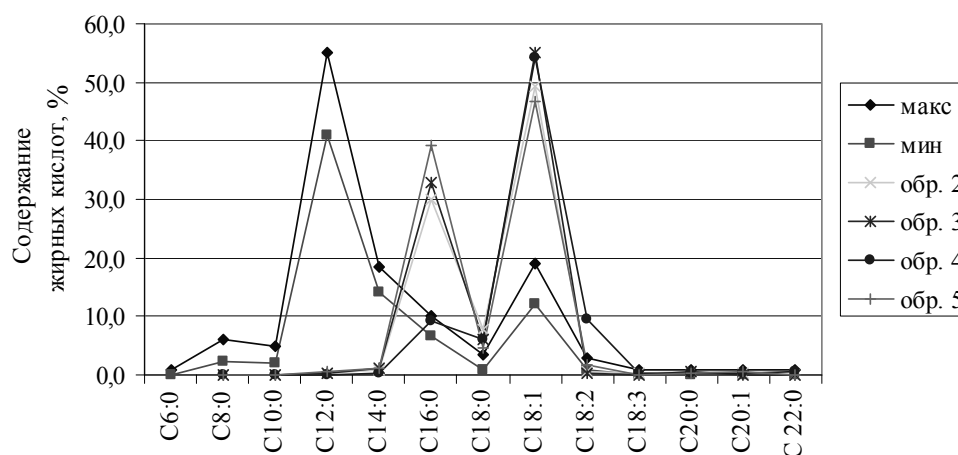


Рис. 4. Соотношение содержания жирных кислот в пальмоядровом масле и исследуемых образцах

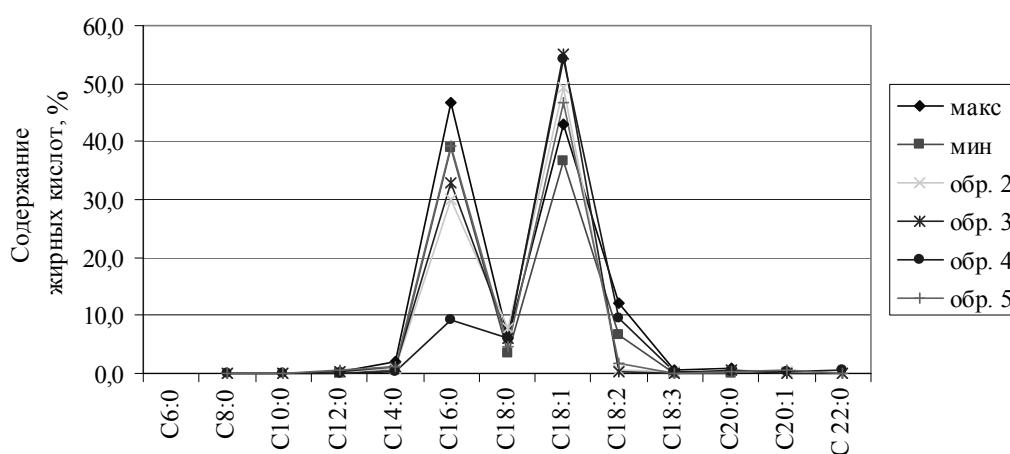


Рис. 5. Соотношение содержания жирных кислот в пальмовом масле и исследуемых образцах

Заключение. Проведенные исследования показали, что при производстве маргариновой продукции наряду с растительными жирами, содержащими главным образом насыщенные жирные кислоты, используются смесевые жировые композиции, содержащие более 50% ненасыщенных жирных кислот, что позволяет регулировать физико-химические свойства и пищевую ценность готового продукта. Наряду с этим установлено наличие в используемом сырье трансизомеров ненасыщенных жирных кислот, что снижает качество продукции.

Литература

1. Жиры. Химический состав и экспертиза качества / О. Б. Рудаков [и др.]; под общ. ред. О. Б. Рудакова. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 312 с.
2. Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания трансизомеров жирных кислот в растительных маслах методом газовой хроматографии: СТБ ИСО 15304–2007. – Введ. 01.10.2007. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2007. – 20 с.

3. Жиры и масла животные и растительные. Методики получения метиловых эфиров жирных кислот: СТБ ИСО 5509–2007. – Введ. 01.10.2007. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2007. – 20 с.

4. Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации: ГОСТ 30623–98. – Введ. 01.01.98. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1997. – 12 с.

5. Степанова, Л. И. Опыт применения растительных жиров в производстве продуктов питания / Л. И. Степанова // Масла и жиры. – 2005. – № 10(56). – С. 2–3.

6. О’Брайен, Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О. Брайен; пер. с англ. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Магды. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.

7. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418–96. – Введ. 01.01.98. – М.: Госстандарт, 1997. – 8 с.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

The modern methods of milk and milk products adulteration are described in the article. The attention is paid on a new technique of adulteration, which includes vegetable protein adding to increase the total protein amount in milk. Some negative results of a such adulteration are shown. Good prospects of electrophoresis and chromatography for the mentioned adulteration detection are demonstrated.

Введение. Особое место в деле выработки высококачественной молочной продукции принадлежит повышению качества заготавливаемого молока. Как известно, ужесточение нормируемых показателей сырья обуславливает повышение качества производимой продукции. Поэтому новые белорусские требования при закупках коровьего молока направлены в том числе и на стимулирование поставок высокосортного молока. В соответствии с этим предусмотрен контроль содержания белка в молоке.

Вместе с тем появляется также возможность нового вида фальсификации молока – повышение содержания белка в молоке путем добавления в него растительного белка. Наиболее доступным для этих целей является соевый белок, поскольку в нем оптимальное соотношение аминокислот, наиболее близкое к животному белку. Для сравнения рассмотрим аминокислотный состав соевого и молочного белков (см. таблицу) [1, 2].

Таблица
Аминокислотный состав белков
молока и сои

Аминокислота	Белки молока, %	Соевый белок, %
Цистин	1–6	1,3–1,4
Гистидин	2–5	2,6–2,7
Лизин	9–24	6,3–6,4
Триптофан	1–4	1,3
Фенилаланин	4–9	5,1–5,2
Фетионин	1–6	1,2–1,3
Треонин	7–15	3,8–4,4
Лейцин	8–22	7,8–8,2
Изолейцин	8–13	4,8–4,9
Валин	6–19	4,9–5,0

Однако применение соевого белка в молоке-сырье для повышения содержания белка не может полностью заменить животные белки молока, поскольку, как и во всех бобах, в сое низкое содержание серосодержащих аминокислот цистина и метионина, хотя в некоторых литературных источниках приводятся данные об отсутствии метионина и цистина. Кроме того, применение современных технологий переработки приводит к разрушению лизина.

Содержащееся в соевых продуктах вещество, напоминающее витамин В₁₂, не может усваиваться человеческим организмом; напротив, употребление соевых продуктов может привести к нехватке витамина В₁₂.

В соевых продуктах содержатся ингибиторы трипсина, которые препятствуют усвоению белков и влияют на функционирование поджелудочной железы. В ходе опытов на животных выяснилось, что диеты, содержащие большое количество ингибиторов трипсина, приводят к замедлению роста и расстройствам поджелудочной железы. Употребление соевых продуктов приводит к увеличению потребности организма в витамине D, который необходим для укрепления костных тканей и нормального роста. Содержащаяся в соевых продуктах фитиновая кислота препятствует усвоению железа и цинка, которые необходимы для обеспечения здорового состояния и развития мозга и нервной системы. Кроме того, в сое отсутствует холестерин, который также необходим для развития мозга и нервной системы. Огромное количество фитоэстрогенов, содержащихся в искусственных смесях на основе сои, является причиной наблюдающейся в настоящее время тенденции к преждевременному половому созреванию девочек и замедленному или слишком позднему половому созреванию мальчиков.

Употребление соевых продуктов может приводить к дефициту кальция и витамина D, которые необходимы для формирования здоровых костных тканей [3].

Основная часть. Белки как основной питательный компонент входят в состав микробиологических сред и практически всех пищевых продуктов. Использование белка животного происхождения с добавками растительных, например соевых, белков требует проведения идентификации белковых рецептур и прогнозирования экологической безопасности продуктов на их основе.

Эта проблема становится особенно актуальной в связи с возрастанием требований к анализу качества веществ, обладающих питательной ценностью. Возможности фальсификации белковых композиций, а также общие требования к созданию унифицированных методов контроля качества вызывают необходимость создания простых аналитических методов для

использования в биохимическом анализе веществ пищевого назначения.

Для анализа белка применяются такие методы, как спектрофотометрия, электрофорез, гистологические, генетические методы, а также метод ферментативного иммунного анализа и хроматография (ВЭЖХ, ИОХ), однако результаты, полученные данными методами, достаточно противоречивы и, как правило, не могут быть однозначно интерпретированы.

В литературе имеются данные о том, что физико-химический анализ позволяет определять содержание белка от 1 до 50% в смеси с родственными белками, однако четкое количественное разделение белка на животный и растительный не всегда может быть успешно осуществлено. В современной литературе практически отсутствуют данные о сопоставительном количественном анализе белков различной видовой специфичности, которые содержатся в большинстве пищевых продуктов, потребляемых человеком [4].

Поэтому целью исследований на данном этапе является определение содержания растительного белка в смеси с животным, в частности в молоке.

Для определения растительного белка в молоке предполагается использовать метод электрофореза.

Разделять смеси белков посредством электрофореза начали еще в начале XX в. Этот метод является достаточно точным и не требует большого количества анализируемого образца, достигается наиболее полное разделение на компоненты.

Принцип электрофореза белков состоит в том, что молекула белка в растворе при любом значении pH, отличающемся от ее изоэлектрической точки, имеет некий средний целочисленный заряд. Это и приводит к тому, что белок движется в электрическом поле [5].

За последнее время электрофоретический метод фракционирования белков претерпел существенные изменения и значительно усовершенствовался. Это касается поддерживающих сред для электрофореза, буферных систем, реагентов для обнаружения белковых фракций на электрофореграммах и аппаратуры, а также создания градиента концентрации некоторых поддерживающих сред и градиента pH. Все это упрощает анализ, дает возможность выбора [6].

По имеющимся литературным данным [4, 7], для указанных целей широко применяется электрофорез в полиакриламидном геле и в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия. При работе с додецилсульфатом натрия можно подвергать электрофоретическому разделению смеси любых белков растительного или животного происхождения [7]. Принимая во внимание [4], можно отметить, что при экс-

тракции анализируемых образцов 0,1М трис-буфером pH 9 в растворе определяется большее количество белковых фракций, чем при экстракции фосфатными буферами. Кроме того, данные электрофореза экстрактов, полученных при низких температурах (8°C), позволяют определить примесные белки животного происхождения в растительных продуктах, но не наоборот. Поэтому для обнаружения примеси растительных белков необходимы условия выделения, при которых максимально экстрагируются растительные белки, а степень экстракции животных белков минимальна, т. е. необходима высокотемпературная экстракция. Еще оказалось, что для белков животного происхождения характерно наличие большого количества фракций с молекулярной массой в области 12–150 кДа, а для растительных белков – в области менее 12 кДа. Однако эти данные относятся к мясным продуктам, и степень их применимости к молоку еще предстоит уточнить.

Кроме того, используя метод капиллярного электрофореза с додецилсульфатом натрия, можно определить содержание соевых и гороховых белков в сухом молоке [8].

Кроме описанного вида фальсификации молока растительным белком, существуют и другие способы фальсификации. Рассмотрим кратко известные и перспективные методы контроля качества молока-сырья и молочных продуктов.

Во многих странах мира для оперативного анализа показателей качества молочной продукции широко применяется метод спектроскопии в ближней инфракрасной области.

ИК-анализатор позволяет быстро получать данные о составе образца, тем самым сократить расходы по производственному контролю, повысить качество продукции и достичь снижения ее себестоимости. Проведение анализа не требует применения дорогостоящих расходных материалов и химических реактивов, а также привлечения персонала высокой степени подготовки [9].

Использование ИК-спектроскопии является перспективным направлением при определении содержания белка, жира, лактозы и других компонентов в молоке и молочных продуктах. Использование прибора экспресс-анализатора позволяет получать количественную информацию об основных компонентах молока за очень короткий промежуток времени (90 с). Принцип действия анализатора основан на измерении интенсивности ИК-излучения, прошедшего через кювету с исследуемым образцом молока. Как правило, на завод от сдатчиков поступает молоко с содержанием жира от 3,4 до 4,3%, белка – от 2,7 до 3,4%, лактозы – от 4 до 8,4%. Диапазон значений достаточно небольшой, и это позволяет откалибровать прибор таким образом, что абсолютная погрешность определения массовой доли жира снижается до 0,03–0,07%, а массовой доли белка –

до 0,04–0,08%. Это очень важно и для производителей молочной продукции, и для поставщиков молока, поскольку связано с получением для первых высококачественной продукции, а для вторых – дополнительной прибыли [10].

С помощью гель-проникающей жидкостной хроматографии возможно определение фальсификации сухого молока путем добавления в него подсырной сыворотки. Величина добавки колеблется в пределах от 10 до 60%, наиболее распространена замена 1/3 молочной части. Обнаружение этого вида фальсификации основано на том, что в сыром коровьем молоке содержание казеина составляет $(75 \pm 3)\%$ от общего белка, а альбуминов (сывороточных белков) – $(25 \pm 3)\%$, т. е. нормальное соотношение казеин : альбумин в молоке составляет 3 : 1. Гель-проникающая хроматография позволяет также определить наличие в твороге соевого белка по различию в аминокислотном составе (маркер – метионин) [11].

При анализе аминокислот в продуктах питания не только качественно, но и количественно возможно применение тонкослойной хроматографии. Применение этого метода не требует сложного оборудования, к тому же он обладает высокой избирательностью и чувствительностью. С его помощью можно определить 10–20 мкг вещества с точностью до 5–7% [12].

Для получения данных о триглицеридном составе жиров используют методы классической колоночной жидкостной хроматографии с отбором 15–20 фракций в течение нескольких часов или метод эксклюзионной жидкостной хроматографии. Существенно сократить время анализа позволяет микроколоночная обращенно-фазовая ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором. Этот метод позволяет за 10–15 мин без существенной пробоподготовки выполнить анализ на хроматографе «Милихром-5».

Молочный жир в отличие от растительных масел включает в себя большое количество низкомолекулярных триглицеридов, содержащих наряду с основными кислотами минорные жирные кислоты, что приводит к размыванию пиков, характеризующих триглицеридный фракционный состав. Кроме того, установлено, что молочный жир имеет более сложное фракционное распределение, чем описанное ранее.

В обращенно-фазовой ВЭЖХ удерживание триглицеридов закономерно повышается по мере роста длины углеродных цепей жирнокислотных фрагментов. Длинноцепочные триглицериды прочно удерживаются в привитой октадецильной «щетке» сорбента. Наличие двойных связей облегчает вымывание жиров, поэтому триглицериды с ненасыщенными кислотами вымываются из колонки быстрее, чем их насыщенные аналоги.

Несмотря на пониженную селективность разделения, различия в соотношении пиков, т. е. профили хроматограмм, весьма характерны для многих типичных жиров, что позволяет по банку хроматографических данных проводить их качественную идентификацию.

Микроколоночная ВЭЖХ позволяет выявить грубую фальсификацию молочного жира, различить молочный жир, полученный в разные сезоны, в зависимости от рациона кормления и породы коров.

В отличие от газовой хроматографии этот метод дает возможность изучать нативное состояние молочного жира, что важно при селекции крупного рогатого скота, при выявлении заболеваний вымени коровы (маститы).

Для спредов, в которых отсутствует молочный жир и жиры лауриновой группы, в области удерживания низкомолекулярных триглицеридов пики отсутствуют, в то же время основные пики из-за бедности жирнокислотного состава более узкие и более интенсивные. Это связано с более сильным поглощением в УФ-области полиненасыщенных кислот, содержание которых в растительных жирах выше по сравнению с молочным жиром.

Применение поливолнового режима позволяет контролировать одновременно с триглицеридами наличие соединений нелипидного происхождения. При 254–270 нм можно зафиксировать жирорастворимые витамины, антиоксиданты фенольного типа, синтетические и натуральные колоранты, консерванты и т. п. [13].

Заключение. Таким образом, применение микроколоночной ВЭЖХ с УФ-детектированием перспективно для качественного контроля триглицеридного состава молочного жира, его заменителей, для контроля аутентичности жировой продукции и наличия в ней добавок антиоксидантов и биологически активных добавок.

Кроме того, возможно определение растительных белков в молоке методом электрофореза. В то же время нет данных по определению растительных белков именно в молоке-сырье и других молочных продуктах, кроме сухого молока.

Поэтому на следующих этапах работы предстоит определить пригодность описанных методов для обнаружения растительного белка в молоке и молочных продуктах, а также рассмотреть другие разновидности электрофореза (например, более простой и быстрый метод электрофореза на бумаге).

Литература

1. Горбатова, К. К. Химия и физика молока: учебник для вузов / К. К. Горбатова. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 288 с.

2. Зобкова, З. С. Пищевые добавки и функциональные ингредиенты / З. С. Зобкова // Молочная пром-сть. – 2007. – № 10 – С. 6–12.
3. Электронный ресурс. Режим доступа: www.WestonAPrice.org. – Дата доступа: 29.01.2008.
4. Экологическая безопасность продовольственного сырья. Идентификация животного и растительного белка в питательных композициях / А. Н. Иванкин [и др.] // Экологические системы и приборы. – 2003. – № 10. – С. 38–41.
5. Скуопс, Р. Методы очистки белков: пер. с англ. / Р. Скуопс. – М.: Мир, 1985. – 358 с.
6. Филлипович, Ю. Б. Биохимия белка и нуклеиновых кислот: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / Ю. Б. Филлипович. – М.: Просвещение, 1978. – 192 с.
7. Практикум по физико-химическим методам в биологии: практ. пособие / под ред. д-ра биол. наук Ф. Ф. Литвина. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 240 с.
8. ИСО 17129:2006. Молоко сухое. Определение содержания соевых и гороховых белков методом капиллярного электрофореза с додецилсульфатом натрия. Скрининговый метод. – Введ. 01.07.2006. – Издан 01.11.2006.
9. Хлыстун, О. В. Современный метод инфракрасного анализа молочной продукции / О. В. Хлыстун // Молочная пром-сть. – 2007. – № 2. – С. 34–35.
10. Анисимов, С. В. Использование метода инфракрасной спектроскопии в работе приемной лаборатории / С. В. Анисимов, Т. И. Герасюта // Молочная пром-сть. – 2007. – № 2. – С. 36–37.
11. Коваленко, Д. Н. Лаборатория против фальсификаций: молоко и молочное сырье / Д. Н. Коваленко // Молочная пром-сть. – 2007. – № 1. – С. 56–58.
12. Контроль фенилаланина в молочных продуктах и способ его удаления / Л. А. Остроумов [и др.] // Молочная пром-сть. – 2007. – № 9. – С. 71–72.
13. Экспресс-анализ триглицеридов методом микроколоночной ВЭЖХ с УФ-детектором / С. А. Востроилов [и др.] // Молочная пром-сть. – 2007. – № 2. – С. 38–39.

В. В. Буцкий, канд. техн. наук;
С. С. Ветохин, канд. физ.-мат. наук; И. В. Ненартович, аспирант

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

The article is dedicated the method of food samples conductivity measurement, which seems to be simple and effective enough. The advantages and limitations of the method are displayed; the prospect of it application in dairy industry is shown. The special attention is paid to applications for quality control and adulteration detection of milk.

Введение. Среди современных методов исследования достаточно заметное место по частоте и широте использования занимают методы электрохимического анализа. Особенность этих методов состоит в том, что в анализируемую систему не вводятся какие-либо химические реагенты, а используются процессы, связанные с переносом электрических зарядов. При этом аналитический сигнал зависит от одного или нескольких физических параметров.

Широкие возможности для контроля качества продукции представляет такой метод электрохимического анализа, как кондуктометрия.

В основу прямой кондуктометрии положен принцип непосредственного измерения электропроводности раствора электролита. Этот параметр определяется легко доступными физическими приборами.

Электрический ток в растворах электролитов возникает в результате движения в противоположных направлениях разноименно заряженных ионов. Электропроводность раствора складывается из электропроводности, обусловленной движением катионов, и электропроводности, обусловленной движением анионов.

Метод прямой кондуктометрии прост, практически очень удобен, достаточно точен и позволяет решать ряд важных научно-исследовательских и производственных задач, не поддающихся решению классическими химическими методами. При определенных условиях в известных пределах возможна прямая зависимость между концентрацией вещества и электропроводностью раствора [1, 2].

Широкое распространение кондуктометрия получила в контроле различных химико-технологических процессов. В частности, прямая кондуктометрия применяется для контроля процессов очистки воды. Кондуктометрический метод применяют и при контроле состава сточных вод, а также для определения общего содержания солей в минеральной, речной и морской водах. Автоматическое проведение измерений позволяет быстро установить отклонение от нормы. Метод кондуктометрии можно использовать и при получении дистиллированной воды. Значение удельной электропроводности совершенно чистой воды составляет при 18°C $3,8 \cdot 10^{-8}$ См/м, а электропроводность полученной предельно чистой воды, перегнанной в вакууме при 18°C,

равна $4,41 \cdot 10^{-8}$ См/м. Опыты показали, что присутствие 1 мг/л солей увеличивает электропроводность воды примерно на $1 \cdot 10^{-6}$ См/м.

Для определения углерода в почвах и удобрениях применяют кондуктометрический метод, основанный на поглощении CO_2 , образующегося после окисления органического вещества раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [1].

Кроме того, прямую кондуктометрию применяют при определении содержания солей в физиологических жидкостях – сыворотке крови, слюне, желчи, желудочном соке, для контроля качества вин, соков, напитков и т. п. Она используется для характеристики чистоты органических растворителей (ацетон, дихлорэтан и др.). Измерение удельной электропроводности, зависящей от содержания примесей, воды, длительности хранения, позволяет оценить также качество растворителей, влажность газов, текстильных материалов, бумаги, зерна, молока, а также обнаружить его фальсификацию.

Кондуктометрию можно применять и для индикации точки эквивалентности при титровании, измеряя электропроводность раствора в ходе титрования (кондуктометрическое титрование). Предпосылкой применения кондуктометрии для определения точки эквивалентности является замена ионов с большей подвижностью на ионы с меньшей подвижностью (или наоборот), а также изменение числа ионов в процессе титрования. При кондуктометрическом титровании электропроводность измеряют после добавления каждой порции титранта. Если в точке эквивалентности кривая титрования имеет излом, то реакция может быть использована для кондуктометрического определения вещества. При титровании смеси веществ число изломов должно быть равно числу компонентов.

Однако значение кондуктометрических измерений и кондуктометрического титрования как методов электрохимического анализа постоянно снижается, поскольку величина электропроводности является неселективной характеристикой состава раствора, объединяющей свойства всех присутствующих в растворе ионов. В основном методы кондуктометрии применяются для непрерывного контроля за химическими процессами, а также при проведении определений в окрашенных и мутных растворах, в присутствии окислителей и восстановителей и в других случаях, когда

применение более селективных методов невозможно или экономически нецелесообразно [2].

Основная часть. Нам кажется, метод кондуктометрии заслуживает большого внимания, поскольку точно экспрессный, что немаловажно при контроле качества таких скоропортящихся продуктов, как молоко.

Так, по электропроводности молока можно судить о качестве исследуемого молока и состоянии здоровья животных.

Электропроводность – это способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электропроводность электролитов связана с наличием ионов и обусловлена концентрацией и подвижностью зарядов, переносимых катионами и анионами. Она тем выше, чем больше концентрация ионов и их абсолютные скорости. Однако при достаточно большой концентрации электролита его электропроводность уменьшается. Это связано с тем, что в концентрированных растворах подавляется степень диссоциации слабых электролитов, а в случае сильных электролитов – увеличивается торможение ионов, так как растет взаимное притяжение между ними из-за уменьшения среднего расстояния и увеличения вязкости раствора.

Молоко обладает способностью проводить электрический ток благодаря наличию анионов хлора, катионов калия, натрия, кальция, магния. Электрически заряженные казеин, сывороточные белки и жировые шарики в силу больших размеров передвигаются медленно и несколько тормозят подвижность ионов, т. е. практически уменьшают электропроводность молока. Поэтому с повышением содержания жира электропроводность молока понижается. Установлено, что для цельного молока этот показатель примерно на 10% ниже, чем для обезжиренного. Лактоза не влияет на электропроводность молока. Удельная электропроводность молока сравнительно невелика. Ее значения, по данным различных авторов, колеблются в пределах от 0,40 до 0,60 См/м, в среднем же она составляет 0,46 См/м.

Электропроводность молока зависит, главным образом, от периода лактации, физиологического состояния животных, фальсификации сырья и других факторов. Для нормального молока, полученного от здоровых животных, эта величина достаточно постоянная. Молозиво имеет низкую удельную электропроводность, а стародойное молоко, наоборот, высокую – 0,65 См/м. При заболеваниях животных, например при мастите вымени, содержание солей (в первую очередь хлоридов натрия) в молоке повышается, вызывая увеличение удельной электропроводности, которая может достигать 1,30 См/м.

Электропроводность зависит от температуры. Так, повышение температуры на 1°C вызывает увеличение удельной электропроводности

на 0,01 См/м, что связано с усилением диссоциации солей и уменьшением вязкости среды. По этой причине чаще всего удельную электропроводность измеряют при стандартной температуре 25°C, для которой приводятся данные в большинстве справочных изданий.

Электропроводность повышается при нарастании кислотности молока и снижается при разбавлении его водой. Концентрирование молока способствует сначала повышению удельной электропроводности, затем – ее снижению. Это объясняется взаимным влиянием увеличения концентрации и уменьшения диссоциации солей [3].

Кроме того, электропроводность зависит от вязкости растворителя и его диэлектрической проницаемости.

В сыродельной промышленности, перерабатывающей скоропортящееся сырье, очень важно для организации оперативного контроля его качественных показателей, параметров технологических процессов, а также готовой продукции использование достаточно точных экспресс-методов анализа.

Широкие возможности для оперативного контроля концентрации электролитов в растворах открывает использование метода прямой кондуктометрии.

С учетом линейного характера зависимости удельной электропроводности растворов от концентрации электролитов рекомендуется для практического использования целый ряд экспресс-методов, основанных на данном электрохимическом эффекте.

В связи с тем что количественное содержание поваренной соли в соленой подсырной сыворотке определяет направления дальнейшего ее использования, изучена зависимость удельной электропроводности подсырной сыворотки от массовой доли хлористого натрия, которая представлена на рис. 1.

Широкий диапазон исследованных концентраций хлористого натрия позволяет осуществлять контроль по данному показателю всех видов подсырной сыворотки – от несоленой (так называемой сладкой сыворотки) до соленой сыворотки, получаемой при полной посолке сыра «в зерне», а также в смесях соленой и сладкой сыворотки, получаемых при любом их соотношении. Необходимость контроля таких смесей диктуется повседневной практикой.

На основе кондуктометрии разработана также методика определения массовой доли поваренной соли в сычужном сыре. При этом в качестве анализируемого объекта использовалась водная вытяжка сычужного сыра. Зависимость удельной электропроводности 20%-ной водной вытяжки сычужного сыра от содержания хлористого натрия представлена на рис. 2.

Установлено, что погрешность разработанного метода не превышает арбитражного;

преимущества состоят в значительном сокращении времени на выполнение единичного анализа и в отсутствии необходимости использования дорогостоящих реактивов и, в первую очередь, азотнокислого серебра.

Изучена возможность использования данного метода и для оперативного контроля концентрации хлористого натрия в рассоле, используемом для посолки сычужных сыров. На рис. 3 представлена зависимость удельной электропроводности разбавленного в два раза рассола от концентрации хлористого натрия. Наряду с оперативностью контроля данный метод позволяет определять именно концентрацию хлористого натрия в рассоле, а не общего содержания сухих веществ, что имеет место при широко распространенном ареометрическом методе контроля, не учитывающем диффузию в рассол в процессе посолки других компонентов сыра – лактозы и азотистых соединений.

В рамках данной работы были проведены также испытания кондуктометра HI 2300 производства немецкой фирмы «Hanna». Данный прибор позволяет проводить калибровку по стандартным растворам хлористого кальция без термостатирования, используя внутреннюю программную коррекцию данных. Поэтому нами для испытаний были выбраны 0,01, 0,1 и 1,0 н. растворы химически чистого KCl, приготовленные с точностью не хуже 0,01%. Температурные поправки достигали при этом 10% в некоторых случаях.

В качестве тест-объектов были взяты растворы широко используемых солей, кондуктометрические данные для которых хорошо известны для различных температур. Для приготовления растворов брали только химически чистые реактивы, а точность приготовления, как и для образцовых растворов, составляла 0,01%. Во избежание систематической ошибки использовали дважды дистиллированную воду, проводимость которой была на 3–5 порядков ниже, чем у выбранных солевых растворов.

Полученные значения электропроводности приведены в таблице. Можно видеть, что сходи-

мость результатов со справочными находится на уровне десятых долей процента, что вполне достаточно для проведения рутинных измерений.

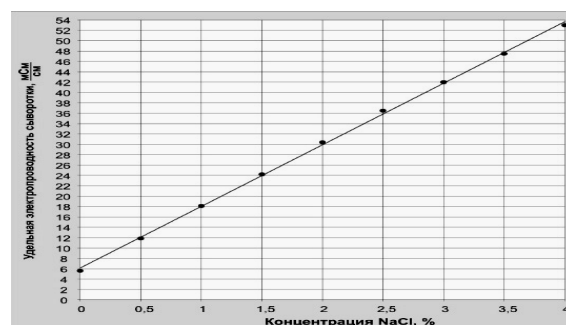


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности подсырной сыворотки от концентрации добавленного NaCl (при 18°C)

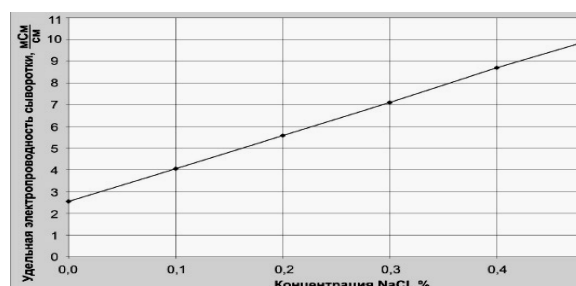


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности водной вытяжки сычужного сыра от концентрации добавленного NaCl

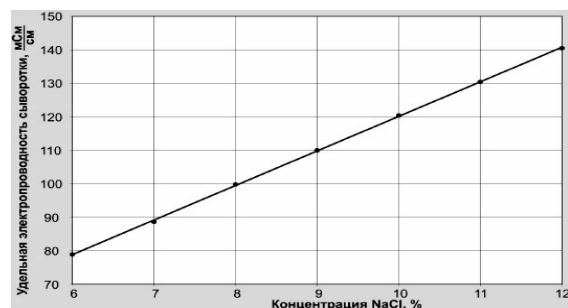


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности разбавленного рассола от концентрации добавленного NaCl

Таблица

Значения электропроводности (χ) растворов солей с учетом температуры раствора t

Растворенное вещество	Концентрация	Измеренные значения χ , мСм/см	t , °C	Значения χ , приведенные к 25°C, мСм/см	Табличные значения χ ($t = 25^\circ\text{C}$), мСм/см
KCl	1 н.	124,1	15,4	114,15	111,800
KCl	0,1 н.	12,6	16,3	12,935	12,880
KCl	0,01 н.	1,289	16,5	1,414	1,414
NaCl	0,1 н.	10,80	22,4	—	10,674
KNO ₃	0,1 н.	12,74	21,3	—	12,040
ZnSO ₄	0,1 н.	5,375	21,8	—	5,264
H ₂ O	100%	0,004	15,7	—	—

Заключение. Несмотря на то что применение прямой кондуктометрии требует соблюдения определенных условий, метод находит широкое применение при научных исследованиях и при контроле технологических процессов. Характерной особенностью метода является высокая чувствительность, границы которой зависят от возможностей измерительной техники. Используя современные приборы и соблюдая необходимые условия, можно в ряде случаев проводить определения с ошибкой 0,1% и менее. Проведение анализов с относительной ошибкой 1–2%, удовлетворяющей требованиям контроля производства, не вызывает больших затруднений. Преимущество метода прямой кондуктометрии заключается также в экспрессности определений и возможности автоматизации анализа. Большое значение имеет также возможность анализа окрашенных и мутных растворов [1].

В молочной промышленности изучение электропроводности используют для выявления молока, полученного от коров, больных маститом, определения внесения нейтрализующих веществ (сода, аммиака), контроля концентрации моющих щелочных растворов и др. Проводимость молока можно использовать в качестве теста степени испаряемости при производстве конденсированного молока. Изменение прово-

димости молока является и показателем растворимости сухого молока. Кроме того, кондуктометрия может применяться и в сыроделии. Таким образом, исследование электропроводности молока перспективно для контроля качества закупаемого сырья и для контроля качества молочных продуктов в технологическом процессе [4, 5].

Литература

1. Худякова, Т. А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 303 с.
2. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
3. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://meat-milk.ru/meat/articles/2/view/12.html>. – Дата доступа: 24.12.2007.
4. Охрименко, О. В. Лабораторный практикум по химии и физике молока / О. В. Охрименко, К. К. Горбатова, А. В. Охрименко. – СПб.: ГИОРД, 2005. – 256 с.
5. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.lactoscan.com/usefull_info/russian/conductivity.html – Дата доступа: 01.2.2008.

КОНТРАСТНОСТЬ ИЗОБРАЖЕНИЙ БИООБЪЕКТОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ МЕТОДОМ СЧЕТА ФОТОНОВ

The general scheme of a single optical photon counter is discussed. Some disadvantages of the single photon counting technique contrast images treated are shown. It is the non linearity as the reason of contrast decrease is proved.

Введение. Метод счета отдельных оптических фотонов, возникший полвека назад, в настоящее время хорошо разработан с теоретической и практической позиций [1]. При этом причины нелинейности световой характеристики счетчика фотонов [2] в меньшей степени связывают с перегрузками фотоприемника, в качестве которых используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ) [3], диссекторы [4] и лавинные фотодиоды (ЛФД) [5]. Существенно большее влияние на эту характеристику фотометра оказывают последующие блоки обработки одноэлектронных импульсов, возникающих на выходе фотоприемника. В этом случае линейность устройства в целом определяется главным образом широкополосностью и способностью выдерживать импульсные перегрузки применяемых усилителей и дискриминаторов. Несмотря на прогресс в конструировании и элементной базе этих блоков, полоса частот низкочастотного усилителя остается на уровне 100 МГц, а мертвое время дискриминатора 5–10 нс, что все еще уступает характеристикам быстрых ФЭУ и ЛФД.

При обработке изображений, получаемых в различных биофизических и микробиологических исследованиях, например при изучении роста колоний микроорганизмов, нелинейность счетчика фотонов приводит к кажущемуся снижению контрастности ярких изображений. При этом из-за невозможности различить отсчеты, обусловленные фоновыми свечениями и сигналом, формирующим точки изображения, вычитание фона и собственных шумов счетчика фотонов приведет к неточностям фотометрии объекта [6].

Общая схема счетчика фотонов. На рис. 1 показана общая базовая схема счетчика фотонов, которая сохраняется как ядро и более сложных схем. В этой схеме регистрируемое излучение объекта 1 с помощью оптической системы 2 фокусируется на фотоприемник 3, генерирующий одноэлектронные импульсы. Эти импульсы широкого амплитудного диапазона поступают на широкополосный усилитель 4, который согласует амплитудные диапазоны выходных импульсов фотоприемника и рабочий диапазон дискриминатора 5, порог срабатывания которого оптимизируется так, чтобы отсеять шумовые импульсы преимущественно малой амплитуды, но пропустить одно-

электронные импульсы, инициированные воздействием отдельных фотонов источника сигнала 1 на фотоприемник 3, выбившие из его фотокатода в результате фотоэлектронной эмиссии одиночные фотоэлектроны. Дискриминатор 5 в случае срабатывания формирует на выходе стандартные импульсы, подаваемые на счетчик 6. Счетчик работает в течение заданного интервала времени, затем его показания регистрируются, а содержимое сбрасывается.

Для оперативной настройки оптимальных условий отбора одноэлектронных импульсов из смеси шумовых и фоновых часто применяют многоканальный амплитудный анализатор 8 (или, в современном варианте, аналогово-цифровой преобразователь на линии с компьютером). В этом случае по форме амплитудного распределения импульсов опытный оператор может быстро подобрать и коэффициент передачи усилителя 4, и порог срабатывания дискриминатора 5. Часто для оптимизации работы счетчика фотонов приходится одновременно подбирать и рабочее напряжение питания фотоприемника 3, обеспечиваемое регулируемым высокостабильным источником питания 7. Сообщаемые изготовителями режимы питания хороши только для законченного прибора, но сохранение параметров оптимального питания в течение длительного времени вызывает сомнения из-за заметного дрейфа характеристик фотоприемника в процессе эксплуатации.

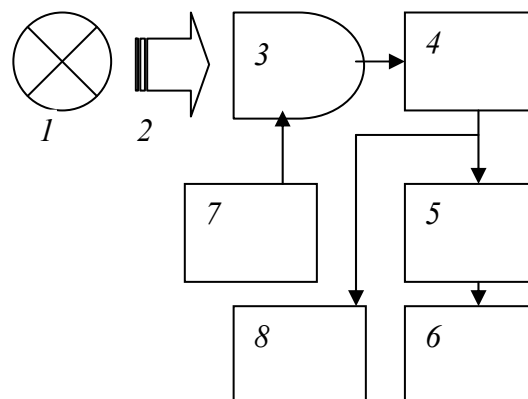


Рис. 1. Общая схема счетчика фотонов:
1 – источник светового сигнала; 2 – оптическая система; 3 – фотоприемник; 4 – усилитель;
5 – дискриминатор; 6 – счетчик импульсов;
7 – источник питания фотоприемника;
8 – анализатор амплитуд импульсов

Дискриминатор 5 при работе в сильных радиационных полях может работать по схеме амплитудного окна, когда дискриминируются также и импульсы большой амплитуды, вызванные сцинтилляциями в стекле ФЭУ. Однако в других применениях такое усложнение схемы неактуально.

Усилитель 3 может быть построен по разным схемам в зависимости от типа фотоприемника и поставленной задачи. Так, фотоумножители и диссекторы являются токовыми приборами, и их выходной сигнал в действительности должен измеряться в единицах заряда. Поэтому усилитель следует строить по зарядочувствительной схеме. Вариантом ее может быть усилитель тока с последующим быстродействующим активным или пассивным интегратором. В то же время во многих случаях используют усилители напряжения, несколько теряя при оптимизации порога дискриминации из-за размытия амплитудного распределения.

Схема телевизионного счетчика фотонов не отличается принципиально от приведенной на рис. 1, но содержит дополнительные блоки, обеспечивающие развертку, оптическую или электронную, изучаемого изображения. В первом случае в оптическую систему 2 включается сканер, а фотоприемником может служить ФЭУ или ЛФД. При этом развертка будет медленной и пригодной для анализа лишь квазистатических изображений, но светосила устройства – очень высокой. Во втором случае фотоприемником служит телевизионная передающая трубка мгновенного действия – диссектор, в котором уже развертка электронного изображения фотокатода осуществляется электромагнитными полями. При этом легко достигается стандарт частоты вещательного телевидения, однако чаще используют менее быстрые пошаговые развертки.

Статистика отсчетов. В связи с выраженным квантовым характером слабых оптических сигналов отсчеты, регистрируемые счетчиком фотонов, имеют вероятностную природу. Чаще всего в качестве статистического закона при этом принимают распределение Пуассона:

$$P(N, T) = \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}T}}{N!},$$

где $P(N, T)$ – вероятность получения N отсчетов за время T , если среднее число отсчетов равно $\bar{N}$. Точность измерения характеризуют в этом случае отношением сигнал / шум (ρ), которое для данного распределения вычисляется через измеренные значения отсчетов при наличии (N) и отсутствии (N_B) измеряемого сигнала:

$$\rho = \frac{N_S}{\sqrt{N_S + 2N_B}},$$

где $N_S = N - N_B$ – число отсчетов, обусловленных собственно измеряемым сигналом.

В случаях, когда распределение Пуассона становится неприменимым или время измерения величин N и N_B выбирается неодинаковым, последнее выражение усложняется.

Фотометрия контрастных сигналов. Выражение для отношения сигнал / шум может быть применено и для оценки точности измерения сигнала на оптическом фоне, создающем контраст K . При этом удобнее пользоваться выражением

$$\rho = K \sqrt{N_B / (K + 2)}.$$

Фоном могут быть паразитные засветки фотометрируемой сцены, свечение прилегающего к анализируемому объекту пространства (рассеянный свет, фосфоресценция и т. п.). Для сколь угодно линейного счетчика фотонов заданное значение ρ обеспечивается с ростом такого фона квадратичным повышением контрастности изображения, что иллюстрируется рис. 2.

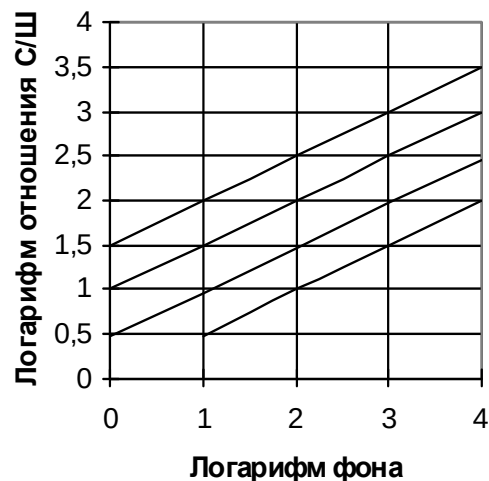


Рис. 2. Влияние контрастности изображения на отношение сигнал / шум при различном фоне. Контраст возрастает от 1 до 1000 шагами на порядок при переходах от нижней к верхней линии

Однако при наличии просчетов столь простые зависимости, выглядящие линейными в дважды логарифмическом масштабе на рис. 2, искажаются. С ростом мертвого времени счетчика этот эффект становится заметным сначала на верхней линии, а затем постепенно начинает сказываться и при меньших контрастах.

Пренебрегая искажениями статистического закона распределения и ограничиваясь мертвым временем непродлевающего типа (τ), будем иметь снижение регистрируемого количества отсчетов M , тем большее, чем выше их средняя скорость счета (число отсчетов в единицу времени – m и n для измеренной и действительной величин):

$$m = n / (1 + n\tau)$$

или

$$M = N / (1 + N\tau / T).$$

Тогда дисперсия сигнала станет равной

$$D(N_s) = M / (1 - M\tau / T)^2 + M_B / (1 - M_B\tau / T)^2.$$

За исключением случая самых низких контрастов, при которых обычно проводятся лишь предварительные визуальные оценки, поправкой при M_B можно пренебречь. Поправка при первом члене станет также несущественной при $M\tau / T \ll 1$, что достигается либо при малых скоростях счета, либо при больших по сравнению с $M\tau$ периодах накопления отчетов. В других случаях учет поправки после перехода к действительным значениям отсчетов в практически важных условиях небольшого количества просчетов ведет к

$$D(N_s) = (N_s + 2N_B) / (1 - M\tau / T).$$

Соответственно, отношение сигнал / шум трансформируется к виду

$$\rho = N_s / \sqrt{\frac{N_s + 2N_B}{1 - N\tau / T}}.$$

В единицах контраста (K) при заданном уровне фона это выражение принимает вид

$$\rho = KN_B / \sqrt{\frac{K + 2}{1 - (K + 1)\tau / TN_B}}.$$

Заключение. Очевидно, отношение сигнал / шум при наличии мертвого времени

непродлевающего типа оказывается несколько ниже, чем в идеальном счетчике, и может стать весьма низким при значительных перегрузках, несмотря на то, что скорость счета импульсов все еще повышается. При наличии мертвого времени продлевающего типа ситуация с точностью измерений еще хуже из-за возможного снижения регистрируемой скорости счета импульсов с ростом освещенности и контрастности.

Литература

1. Одноэлектронные фотоприемники / С. С. Ветохин [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 246 с.
2. Световые характеристики диссектора, работающего в одноэлектронном режиме / А. П. Ташкун [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 1973. – № 3. – С. 258–260.
3. Ветохин, С. С. Одноэлектронные характеристики фотоумножителей для счета фотонов / С. С. Ветохин, И. В. Резников // Приборы и техника эксперимента. – 1977. – № 7. – С. 57–62.
4. Ветохин, С. С. Диссекторы – счетчики фотонов / С. С. Ветохин, И. В. Резников // Оптико-механическая пром-сть. – 1980. – № 8. – С. 46–50.
5. Исследование лавинных МДП-фотоприемников в режиме счета фотонов / С. С. Ветохин [и др.] // Доклады АН БССР. – 1987. – Т. 31, № 5. – С. 141–144.
6. Ветохин, С. С. Влияние контраста изображения на отношение сигнал/шум одноэлектронного диссектора / С. С. Ветохин // Оптико-механическая пром-сть. – 1978. – № 6. – С. 65–66.

Г. М. Власова, доцент кафедры товароведения непродовольственных товаров БГЭУ;
С. А. Ламоткин, доцент

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ УПАКОВКА КАК ФАКТОР СОХРАНЕНИЯ КАЧЕСТВА ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Results are discussed of investigation aiming to production technique development of insecticidal biodegradable polymer films based on plasticized starch-polyethylene compositions. Formulation, temperature and rheological parameters of the process have been optimized by a complex of most significant film performances (strength, biodegradability, insecticidity, etc.).

Введение. Биологические повреждения во многих случаях являются главной причиной снижения качества и экономической ценности кожевенной, меховой и текстильной продукции на пути ее продвижения от производителя к потребителю. По мере расширения номенклатуры изделий, подверженных биоповреждениям, эти потери увеличиваются.

Приобрела актуальность разработка новых высокоэффективных средств защиты товарной продукции от биоповреждений. К их числу относятся полифункциональные полимерные упаковочные материалы с инсектицидным наполнителем. Кроме барьерной и механической функций они обеспечивают защиту упакованной продукции от порчи вредоносными насекомыми и их личинками. Опыт, накопленный в упаковочной отрасли стран Европы, США, Японии, свидетельствует, что совместное применение полимерных пленочных материалов и инсектицидов позволяет значительно снизить ущерб от биоповреждений товарной продукции.

Проблема утилизации и вторичной переработки использованных упаковочных материалов является частью глобальной экологической проблемы. Во многих странах мира экологический имидж упаковки стал не только символом престижности фирм-производителей, но и законодательно закрепленным требованием товарного ранка. Интенсивно развивается экофильная упаковка на основе биоразлагаемых полимерных материалов [1–3].

К сожалению, наука и производство стран СНГ отстают от стран Западной Европы и США в области создания упаковочных материалов с регулируемым временем «жизни», применение которых существенно упрощает утилизацию использованных упаковок. В Беларуси рынок упаковочных материалов находится в стадии становления, поэтому потребность в недорогой, конкурентоспособной и экологически безопасной упаковке здесь ощущается постоянно.

Задачу сохранения качества и потребительской ценности кератинсодержащей промышленной продукции на пути ее продвижения от производителя к потребителю призвано решить новое поколение активных полимерных пленочных материалов упаковочного назначения.

К числу последних принадлежат обсуждаемые в работе биоразлагаемый полимерный композит (БПК) и полученный на его основе инсектицидный биоразлагаемый пленочный материал (ИБПМ), который предназначен для упаковывания кератинсодержащей продукции, выпускаемой легкой промышленностью (шерстяных тканей, одежды, обуви, пушно-меховых полуфабрикатов, мебели и т. п.).

Основная часть. В качестве базового полимера использовали многотоннажный, высокотехнологичный и относительно дешевый полиэтилен (ПЭ) высокого (ПЭВД, ГОСТ 16337, ТУ 6-05-1866-78) и низкого (ПЭНД, ГОСТ 16338) давлений. Биоразлагаемым наполнителем ПЭ служил пластифицированный кукурузный крахмал (КК, ГОСТ 7697), который является недефицитным продуктом переработки воспроизводимого растительного сырья. КК все чаще составляет альтернативу традиционным минеральным наполнителям, что решает проблемы ресурсосбережения и поддержки сельского хозяйства за счет расширения рынка сбыта сельскохозяйственной продукции.

Нативный КК, состоящий из термопластичного (амилоза) и неплавкого (амилопектин) полимерных компонентов, не является пленкообразующим веществом [4]. При модифицировании им синтетических термопластов необходимо использовать пластификаторы (ПФ), повышающие совместимость КК и термопластичного полимера, улучшающие реологические свойства расплавов и физико-механические характеристики формируемых материалов.

Пластификаторы (глицерин, диэтиленгликоль, диоктилфталат, вазелиновое масло и их смеси) оценивали на соответствие критерию термодинамической совместимости с ПЭ, КК и инсектицидной добавкой.

Выбор инсектицидов из класса пиретроидов (перметрин, циперметрин, дельтаметрин и др.) был обусловлен их нетоксичностью в отношении теплотехнических [5, 6], высокой эффективностью функционального (инсектицидного) действия и достаточной термостойкостью при переработке совместно с расплавами полимеров.

С целью оптимизации рецептуры БПК и ИБПМ для получения пленок с необходимым уровнем физико-механических показателей, высокой степенью инсектицидного действия и тре-

буемой скоростью биодеструкции были проведены исследования термодинамической и технологической совместимости двух-, трех- и четырехкомпонентных систем: «полимер – пластификатор», «биоразлагаемый наполнитель – пластификатор», «пластификатор – инсектицид», «наполнитель – инсектицид»; «полимер – наполнитель – пластификатор», «полимер – пластификатор – инсектицид»; «полимер – наполнитель – пластификатор – инсектицид».

Установлено, что совместимость компонентов системы «ПФ – инсектицид (перметрин)» существенно зависит от природы ПФ, температуры T и мало – от соотношения компонентов

Одновременно исследовали технологическую совместимость ПФ с КК. Существенное набухание КК в глицерине или диэтиленгликоле является одним из признаков их совместимости. Композиционные пленки КК – ПЭ, в состав которых входили эти ПФ, отличались наибольшей однородностью и прочностью.

Значительную роль при переработке полимерных материалов в изделия играет реология, рассматривающая процессы деформации и течения реальных физических тел. При малых скоростях деформации и повышенных температурах расплавы полимеров ведут себя аналогично жидкостям – остаточная деформация в них непрерывно возрастает под действием постоянного тангенциального напряжения [7].

Течение жидкостей связано с деформацией сдвига и выражается зависимостью между напряжением и скоростью сдвига при перемещении слоя жидкости, заключенного между подвижной и неподвижной плоскостями. Коэффициент пропорциональности (η) представляет собой константу внутреннего трения материала, т. е. коэффициент динамической вязкости:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma},$$

где τ – напряжение сдвига; $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$ – скорость сдвига.

Вязкость – свойство полимерных систем, находящихся в вязкотекучем состоянии, оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца [8] – имеет первостепенное значение при переработке полимерных расплавов и растворов в пленки и покрытия.

Известно, что η зависит, с одной стороны, от природы полимера (гибкости цепи, разветвленности, полярности макромолекул), его молекулярно-массового распределения, наличия модифицирующих добавок, а с другой – от условий переработки (температуры, давления, интенсивности механического воздействия).

В связи с этим возникает необходимость оценки реологических свойств полимеров и их композиций в конкретных условиях переработки. На-

более простой метод, применяемый для этих целей, – капиллярная вискозиметрия [9]. Этот метод использован в настоящей работе для исследования реологии композиционных расплавов.

Он состоит в измерении перепада давления Δp между концами капилляра и соответствующей объемной скорости истечения Q исследуемого расплава (в ламинарном режиме) через капиллярный канал с известными формой поперечного сечения, длиной L и внутренним радиусом R [10].

Вязкость рассчитывают по формуле Гагена – Пуазейля:

$$\eta = \frac{\Delta p \pi R^4}{8QL}.$$

Для ньютоновской жидкости $\Delta p/Q = \text{const}$ и, следовательно, $\eta = \text{const}$; для неньютоновской – эффективная вязкость зависит от условий эксперимента. Обычно измеряют Δp при $Q = \text{const}$ (метод постоянного расхода), либо Q при $\Delta p = \text{const}$ (метод постоянного давления). Первый был использован нами при работе на установке HAAKE RHEOCORD 90.

Исследуемый расплав продавливали под действием постоянного усилия (задаваемого скоростью вращения шнека экструдера) через капилляры различной длины ($L_1 = 53,8$ мм; $L_2 = 30$ мм), но одного диаметра ($d = 5$ мм). Реологические характеристики вычисляли для участка установившегося течения расплава через профилирующее отверстие. При снятии реологических характеристик поддерживали определенный диапазон температур по зонам червячного экструдера и экструзионной головки ($T = 453$ К).

Расход материала через капилляр определяли по формуле

$$Q = \frac{m10^3}{\rho t},$$

где Q – расход, мм³/с; m – масса материала, г, отобранного за время испытания t , с (средняя из 5 замеров); ρ – плотность композиционного материала, г/см³.

Строили зависимости $\Delta p - Q$ для обоих капилляров. Для каждого заданного значения Q вычисляли эффективный градиент скорости сдвига $\dot{\gamma}_{\text{эф}}$ и напряжение сдвига τ при установившемся течении расплава в отверстии капилляра по формулам

$$\dot{\gamma}_{\text{эф}} = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad \tau = \frac{(\Delta p_1 - \Delta p_2)R}{2(L_1 - L_2)}.$$

Эффективную вязкость $\eta_{\text{эф}}$ определяли по уравнению

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{\text{эф}}}.$$

При изменении расхода перерабатываемого материала состава, мас. %: 63 ПЭ + 27 КК + 10 глицерин от 1,0 до 3,5 мм³/с эффективная вязкость расплава возрастает от 1,0 до 1,4 кПа·с. Таким образом, величина $\eta_{\text{эф}}$ исследуемого композиционного расплава близка к таковой для расплавов классических термопластичных полимеров – ПЭ, полипропилена, полистирола [8–10].

Очевидно, ИБПМ, оптимизированные по показателям прочности и биоразлагаемости, могут быть получены на основе БПК, реологические свойства которых позволяют эффективно перерабатывать их в пленки на традиционном для типовых термопластов экструзионном оборудовании.

ИБПМ разработанной рецептуры получали методами плоскощелевой и рукавной экструзии, используя оригинальные технологические приемы модифицирования инсектицидом биоразлагаемой основы как на стадии подготовки БПК, так и при формировании пленки.

В первом случае рациональным ведением процесса смешения ПЭ, биоразлагаемого наполнителя и других модификаторов стремились к более равномерному распределению компонентов в полимерной массе. Компоненты разрабатываемых ИБПМ имеют в исходном состоянии разную физическую форму (ПЭ основа – гранулы, биоразлагаемый наполнитель (КК) – порошок, ПФ (глицерин) и инсектицид (перметрин) – жидкости). Поэтому когда переработка композиции в пленку осуществлялась на одношнековых экструдерах, был использован «метод концентрата». Предварительно получали гранулят, содержащий пластифицированный глицерином или эмульсией перметрина в глицерине КК и небольшое количество ПЭ. Затем гранулированный концентрат загружали в смеситель и перемешивали с оставшейся ча-

стью гранул ПЭ. Такое технологическое решение позволило значительно облегчить последующий процесс пластикации материала. Принципиально изменился и характер смеси «полимер – биоразлагаемый наполнитель». Смешение произошло на микроуровне, и компоненты смеси образовали взаимопроникающую сетчатую структуру, которая впоследствии обеспечила быструю биодеструкцию материала. Такой же эффект достигается при прямой переработке композиции в пленку на двухшнековом экструдере.

Кроме того, был использован ряд оригинальных технологических приемов введения инсектицидной добавки в состав биоразлагаемой основы. Так, запатентован [11] и реализован в опытном производстве способ термодиффузного насыщения внутреннего слоя полимерного композиционного рукава при раздуве (ниже линии его отвердевания) модифицирующей жидкостью (эмульсией или раствором перметрина в глицерине или диоктилфталате, соответственно). Жидкость подают на дорн экструзионной головки, приводя в контакт с полимерным рукавом, находящимся в вязкотекучем состоянии.

Совмещение инсектицида с полимерной основой протекает при относительно мягких температурных режимах, что позволяет вводить в пленку инсектициды и репелленты с низкой термической стойкостью.

Структура сформированных таким образом пленок характеризуется наличием студнеобразного модифицированного слоя, содержащего инсектицидную жидкость, которая пролонгированно выделяется из пленки по механизму синерезиса. Модифицированный слой постепенно переходит по толщине пленки в сплошной полимерный слой, выполняющий барьерные функции.

Таблица

Сравнительный анализ технико-эксплуатационных показателей упаковочных материалов

Показатель	ПЭВД	Опытная пленка	Mater-Bi
Толщина d , мкм	85	100	40
Плотность ρ , г/см ³	0,91	1,02	0,95
Разрушающее напряжение при растяжении ε_p , МПа	10,8	6,1	10,0
Относительное удлинение при разрыве ε_p , %	191	220	328
Модуль упругости E , МПа	5	3	3
Кислородопроницаемость q_{O_2} , $\times 10^8$ см ² /с·атм	3,7	4,9	4,2
Паропроницаемость Q_{H_2O} , г/м ² ·сут	1,5	2,4	2,2
Температура сваривания $T_{\text{свар}}$, К	503–538	513–533	443–458
Прочность сварного шва $\sigma_{\text{ш}}$, МПа	5,3	3,1	1,8
Скорость биодеструкции v , %, 6 мес			
аэробная закладка	–	80	95
анаэробная закладка	–	90	99
Маркируемость, балл	3	4	4
Инсектицидность U , %	0	90	0

Изменяя параметры $h_{ж}$ и $v_{экстр}$, можно регулировать время контактирования функциональной жидкости с расплавленной полимерной основой и таким образом задавать толщину модифицированного слоя и количество введенного в нее инсектицида. Производственные затраты при данном способе изготовления минимальны, инсектицид в процессе эксплуатации пленки расходуется экономно, выделяясь преимущественно с одной ее стороны – внутрь упаковки.

Установлено, что ИБПМ, полученные по предложенным технологическим схемам, проявляют сильное инсектицидное действие в отношении кератофагов и подвергаются биодеструкции в пахотной почве в течение 6–12 мес [12, 13].

Разработанные активные биоразлагаемые пленки выгодно отличаются от лучшего зарубежного аналога Mater Bi наличием дополнительного эксплуатационного показателя – инсектицидности (см. таблицу).

Заключение. Таким образом, разработанные пленочные материалы являются эффективным, экологически безопасным и экономически выгодным средством защиты товаров непродовольственного назначения от биоповреждений. Использование полимерных упаковок нового типа позволит получить не только экономический, но и значительные экологический и социальный эффекты.

Литература

1. Lingle, R. Degradable plastics: all sizzle and no steak / R. Lingle // Prepared Foods. – 1990. – № 1. – P. 144–145.
2. Perrone Corrado. Biodegradabilit : Sempre attuale / Perrone Corrado // Poliplasti e plastici rinforzati. – 1992. – № 410/411. – P. 52–58.

3. Test di biodegradabilit  delle plastiche / V. Andreoni [et al.] // Imballaggio. – 1992. – № 432. – P. 193–195.

4. Суворова, А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – № 5. – С. 494–503.

5. Грапов, А. Ф. Опасная ромашка / А. Ф. Грапов // Химия и жизнь. – 1991. – № 8. – С. 52–53.

6. Промоненков, В. К. Новые направления синтеза и применения пиретроидов / В. К. Промоненков, О. А. Короткова // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1978. – Т. 23, № 2. – С. 170–178.

7. Гуль, В. Е. Физико-химические основы производства полимерных пленок: учеб. пособие для вузов / В. Е. Гуль, В. П. Дьяконова. – М.: Высшая школа, 1978. – 278 с.

8. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В. А. Кабанова [и др.]. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 790 с.

9. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 880 с.

10. Физическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. А. М. Прохорова. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 910 с.

11. Пленка полимерная упаковочная: пат. заявка 19990009 ВУ, МПК С 08 К 5/00. – 2000. Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь, № 3, 33.

12. Vlasova, G. Insecticidal biodegradable films for non-food products packaging / G. Vlasova, A. Makarevich, V. Sytsko // Proc. of 12th World Conf. On Packaging. Warszawa, Poland. – 2001. – P. 7.

13. Vlasova, G. Technology of insecticidal biodestructive films for non-food products packing / G. Vlasova, A. Makarevich // Abstr. of The Polymer Processing Society Regional Meeting. Antalya, Turkey. – 2001. – P. 521–522.

Т. В. Соловьева, профессор; А. Н. Кашин, аспирант

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМОЛА СУЛЬФАТНОЙ БЕЛЕНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЭВКАЛИПТА

Change of a macrostructure of the world market of cellulose is studied. The basic tendencies of a direction of development of macroeconomic processes of the market of bleached commodity cellulose are revealed. Bleached eucalyptus cellulose results of technological study of an opportunity of use are presented to compositions of a paper for offset printing. The basic features of a morphological structure of wood eucalypt, cellulose influencing quality and papers from eucalyptus cellulose are reflected. Variants of the decision of arising problems with use of technology factors are considered. Experiment on refining various deciduous cellulose is described. The description of the laboratory device for refining various fibrous semi finished items is given. Results of experimental data and results of industrial development of a paper for offset printing on Paper-mill Goznak of Belarus in weight 1 м^2 65–70 during October, 18–22th, 2007 are resulted. It is shown, that bleached sulphatic eucalyptus cellulose is completely suitable for manufacturing a paper for a press at her maintenance in a composition of a paper of 50%. There is an opportunity of increase in the maintenance sulphatic eucalyptus cellulose in a composition of a paper up to 90%.

Введение. В настоящее время на мировом рынке целлюлозы отчетливо проявляются два направления, характеризующие основные тенденции развития макроэкономических процессов в этой области. Первое – перенаправление производственных мощностей из Европы и Северной Америки в Латинскую Америку, страны которой приобретают все возрастающее влияние на рынке целлюлозы. Второе направление – быстрые темпы роста целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) в Китае, предприятия которого потребляют огромное количество сырья и, соответственно, производят большое количество продукции [2].

Передел географии мирового производства целлюлозы значительно повлиял на российскую ЦБП, а так как до настоящего времени белорусскими производителями бумаги использовалось практически 100% целлюлозы российского производства, то и на белорусскую бумажную промышленность. Восточные российские гиганты – Архангельский ЦБК, Котласский ЦБК и др. в настоящее время переориентированы на китайских потребителей. Освобождающееся место в Европе тут же занимают латиноамериканские производители целлюлозы.

По прогнозам аналитика корпорации RISI Курта Шеффера, опубликованным на сайте РАО «Бумпром», в 2007–2008 гг. рост производственных мощностей в Латинской Америке обгонит расширение китайского рынка в условиях мирового перепроизводства товарной целлюлозы. Все больше белой эвкалиптовой целлюлозы из Латинской Америки будет направляться на другие рынки [2]. Можно предположить, что белорусским производителям также выгоднее будет заменить значительную часть российской целлюлозы эвкалиптовой целлюлозой производства стран Латинской Америки.

Основная часть. В течение 2007 г. специалисты УП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси прорабатывали вопрос приобретения и использования эвкалиптовой целлюлозы при производстве бумаги для офсетной печати. Проводились маркетинговые исследования рынков целлюлозы. Одновременно технологами фабрики изучалась возможность использования эвкалиптовой целлюлозы для производства печатных видов бумаг.

Результаты технологической проработки возможности использования эвкалиптовой целлюлозы приведены ниже.

Эвкалипт относится к лиственным породам древесины. Дерево это очень высокое (от 90 до 155 м), диаметр – до 10 м. Древесина эвкалипта тяжелая, плотная, часто свилеватая, очень крепкая – по прочности превосходит дуб [6, 7]. Поперечное сечение древесины эвкалипта показано на рис. 1.

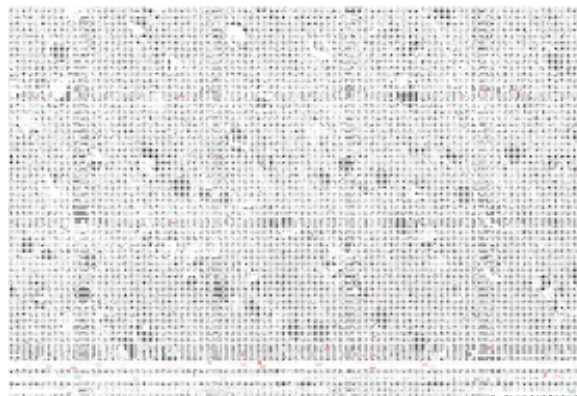


Рис. 1. Поперечное сечение эвкалипта

Проблемы транспортировки жидкости в стволе дерева у лиственных пород древесины решаются за счет развития сосудистой системы. Сосуды лиственных пород деревьев состоят из отдельных сегментов, связанных между

собой стекловидными участками [4]. Это можно увидеть на рис. 2.



Рис. 2. Сосуд эвкалипта в структуре древесины

Существует зависимость между диаметром дерева и диаметром сосуда. У более толстой древесины более толстые сосуды [1]. Эволюция сосудов листовенных пород древесины показана на рис. 3.

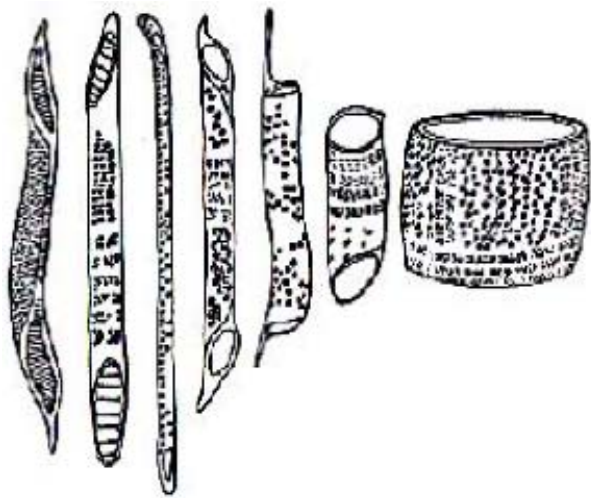


Рис. 3. Эволюция сосудов листовенных пород древесины

Из-за значительной разницы в размерах тропических деревьев и деревьев средней полосы размеры сосудов так же сильно отличаются – сосуды древесины эвкалипта длиннее и значительно шире.

В процессе варки целлюлозы из древесины эвкалипта стенки ее сосудов полностью не разрушаются. В целлюлозе остаются фрагменты элементов сосудов. Фрагмент элемента сосуда показан на рис. 4. Наличие этих фрагментов может вызывать проблемы при запечатывании бумаги из эвкалиптовой целлюлозы – частички

стенки сосудов хуже воспринимают краску, т. е. прокрашиваются хуже или не прокрашиваются вообще [3, 5].

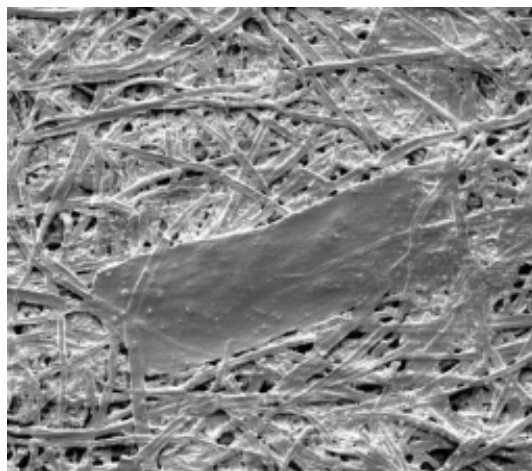


Рис. 4. Фрагмент элемента сосуда на поверхности бумаги

Для уменьшения проблем, связанных с присутствием в целлюлозе фрагментов сосудов, ее дополнительно очищают. Условно можно разделить эвкалиптовую целлюлозу на три группы по степени очистки:

- 1) неочищенная (количество частичек сосудов/количество волокон) – 1 : 150–200;
- 2) средней степени очистки – 1 : 1500;
- 3) высокой степени очистки – 1 : 2500.

В Бразилии, самом крупном производителе эвкалиптовой целлюлозы и бумаги для печати из нее, используют 100% эвкалиптовой целлюлозы без примеси хвойной целлюлозы. Естественно, для придания необходимых свойств бумаге используются различные технологические факторы. При помощи правильного размола достигаются высокие физико-механические параметры изготавливаемой бумаги, заодно решается проблема присутствия элементов сосудов. При помощи грамотного подбора комплекса химикатов для введения в массу и поверхностной обработки бумаги, снижается ее пылимость[3].

Одно из главных достоинств эвкалиптовой целлюлозы – очень равномерный фракционный состав. Все волокна эвкалиптовой целлюлозы имеют практически одинаковый размер [4].

Эвкалиптовая целлюлоза придает бумаге определенные свойства, такие как: пухлость, непрозрачность, пористость, гладкость, повышенную восприимчивость к печатным краскам.

Для определения показателей качества эвкалиптовой целлюлозы нами был проведен ряд экспериментов. В процессе проведения экспериментов для подготовки бумажной массы использовался аппарат ЛКР-1. Этот аппарат относительно недавно разработан украинскими коллегами и в отличие от других, привычных нам

приборов – лабораторный ролл, ЦРА, дает результат, максимально приближенный к условиям производства.

ЛКР-1 – лабораторный размалывающий комплект, предназначенный для выполнения различных работ и исследований в области размола волокнистых полуфабрикатов.

При помощи ЛКР-1 можно определить размалывающую способность, целесообразность использования, рациональный способ размола различных волокнистых полуфабрикатов, отработать режимы их размола.

Общий вид ЛКР-1 представлен на рис. 5. В состав ЛКР-1 входят:

- лабораторный гидроразбиватель ЛГ-3;
- лабораторная мельница НДМ-3;
- основание с кронштейном.

Лабораторный гидроразбиватель ЛГ-3 – это уменьшенная копия промышленного гидроразбивателя, только без выпускных нижних сит.

Рабочий орган лабораторной мельницы НДМ-3 – маленькая дисковая мельница со своей гарнитурой и ручным механизмом присадки. Контроль величины зазора между статорным и роторным дисками гарнитуры осуществляется по лимбу. Цена деления лимба составляет 0,05 мм, т. е. контроль величины рабочего зазора можно осуществлять с точностью до 0,05 мм.

Сравнивались два образца беленой эвкалиптовой целлюлозы – марок KSK и ECF производства концерна «Botnia», и беленой лиственной целлюлозой производства Архангельского ЦБК (ТУ 5411-029-00279195-2006).

Производился роспуск и размол каждого из образцов целлюлозы на аппарате ЛКР-1 до 40 и 60°ШР. На листоотливном аппарате изготавливались отливки 80 и 100 г/м². Полученные результаты приведены в табл. 1.

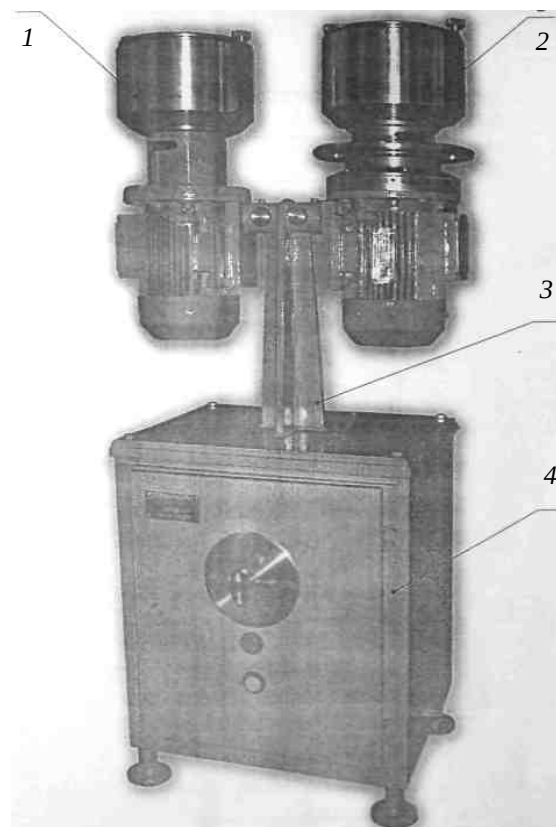


Рис. 5. Общий вид ЛКР-1: 1 – гидроразбиватель ЛГ-3; 2 – мельница НДМ-3; 3 – кронштейн; 4 – основание

Проведенные исследования показали, что эвкалиптовая целлюлоза прочнее, по всем показателям, сульфатной лиственной целлюлозы производства Архангельского ЦБК.

Так же мы сравнили характер помола массы при размоле различных целлюлоз в равных условиях. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1

Сравнительная характеристика показателей качества сульфатных беленых целлюлоз

Показатель	Целлюлоза KSK «BOTNIA»	Целлюлоза ECF «BOTNIA»	Целлюлоза беленая из смеси лиственных пород древесины
1	2	3	4
Показатели качества отливок массой 80 г/м ² при степени помола 40°ШР			
Разрывная длина, км	5,7	3,7	3,2
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	211	316	89
Сопротивление раздиранию, мН	960	880	840
Разрушающее усилие, мН	66	48	35
Белизна, %	89	89	88
Плотность, г/см ³	0,5	0,5	0,4
Удельный объем, г/см ³	1,7	1,8	2,5
Толщина, мкм	140	150	188

1	2	3	4
Показатели качества отливок массой 80 г/м ² при степени помола 60°ШР			
Разрывная длина, км	7,0	6,7	5,3
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	384	528	569
Сопротивление раздиранию, мН	1120	1200	520
Разрушающее усилие, мН	82	77	62
Белизна, %	89	89	88
Плотность, г/см ³	0,67	0,66	0,64
Удельный объем, г/см ³	1,4	1,5	1,6
Толщина, мкм	118	120	125
Показатели качества отливок массой 100 г/м ² при степени помола 60°ШР			
Разрывная длина, км	6,2	7,2	5,3
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	632	680	380
Сопротивление раздиранию, мН	1440	1320	1200
Разрушающее усилие, мН	89	101	77
Белизна, %	79	79	82
Плотность, г/см ³	0,7	0,5	0,5
Удельный объем, г/см ³	1,4	1,8	2,0
Толщина, мкм	140	180	200

Таблица 2

Достигаемые параметры размола для различных целлюлоз

Вид целлюлозы	Время размола, мин	Нагрузка электродвигателя, Вт/ч	Расход энергии, Вт	Степень помола, °ШР	Средняя длина волокна, дцг
Целлюлоза СФА хвойная «BOTNIA»	30	300	150	32	95
Целлюлоза СФА хвойная (Усть-Илим)	30	300	150	28	103
Целлюлоза СФА смеси лиственных пород древесины	30	300	150	47	30
Целлюлоза KSK «BOTNIA»	30	300	150	60	28
Целлюлоза ECF «BOTNIA»	30	300	150	62	27

Эксперимент по размолу различных целлюлоз в равных условиях на аппарате ЛКР-1 показал, что для размола эвкалиптовой целлюлозы затрачивается меньше энергии, чем на размол сульфатной хвойной и сульфатной лиственной целлюлозы производства Архангельского ЦБК.

После проведенных исследований УП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси приобрело вагон (50 т) эвкалиптовой целлюлозы марки KSK. В период 18–22 октября 2007 г. была вы-

пущена партия бумаги для офсетной печати массой 65–70 г/м² с использованием в композиции 50% СФА хвойной целлюлозы и 50% СФА эвкалиптовой целлюлозы. Целлюлоза размалывалась совместно, при концентрации массы 2,7–3,2%. При размоле выдерживалась степень помола 31–35°ШР. Длина волокна по методу Иванова составляла 40–45 дцг.

Показатели качества бумаги для офсетной печати производства УП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси приведены в табл. 3.

**Показатели качества бумаги для офсетной печати производства
УП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси**

Показатель	Значение по ГОСТ	Достигнутое значение
Показатели качества бумаги массой 65 г/м ²		
Разрывная длина, км	3,7	5,7–7,0
Разрушающее усилие, мН	Не контролируется	4,7–5,9
Сопротивление раздиранию, мН	Не контролируется	420–440
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	7	100–160
Белизна, %	85–88	98
Зольность, %	10–14	9,6–12,1
Влажность, %	5,5 ± 1	4,5–5,0
Плотность, г/см ³	0,75–0,85	0,75–0,78
Линейная деформация, мм.	+2,6	2,5–3,0
Стойкость поверхности к выщипыванию по Денисону	Не контролируется	18
Показатели качества бумаги массой 70 г/м ²		
Разрывная длина, км	3,7	4,8–6,0
Разрушающее усилие, мН	Не контролируется	4,0–4,8
Сопротивление раздиранию, мН	Не контролируется	520–560
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	7	180–200
Белизна, %	85–88	98
Зольность, %	10–14	9,5–12,3
Влажность, %	5,5 ± 1	4,0–4,5
Плотность, г/см ³	0,75–0,85	0,78–0,81
Линейная деформация, мм.	+2,6	2,5–3,0
Стойкость поверхности к выщипыванию по Денисону	Не контролируется	18

Закключение. Результат первой выработки положительный.

Отметим следующее:

1. Стоимость эвкалиптовой целлюлозы ниже, чем стоимость беленой сульфатной хвойной целлюлозы российского производства.

Показатели качества бумаги, содержащей в композиции 50% беленой эвкалиптовой целлюлозы, намного превосходят показатели качества, заложенные в ГОСТ.

2. Размалывается эвкалиптовая целлюлоза с меньшими затратами энергии.

Следовательно, для снижения себестоимости бумаги содержание эвкалиптовой целлюлозы в композиции бумаги для печати нужно повышать, возможно до 90%

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол. П. Осипов [и др.]. –

СПб.: Политехника, 2005. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона-2005. – 423 с.

2. Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 2-12.

3. Celso Foelkel. Eucalyptus Online Book & Newsletter: Vessel elements and eucalyptus pulps. – 2007. – 54 с.

4. Celso Foelkel. Eucalyptus Online Book & Newsletter: The eucalyptus fibers and the kraft pulp quality requirements for paper manufacturing. – 2007. – 42 с.

5. Wilson, L. Vessel distribution at two percentage heights from pith to bark in a seven year old Eucalyptus globulus tree / L. Wilson, I. Hudson, K. V. Beveren. – Appita. – 1997. – 495 с.

6. www.eucalyptus.com.br.

7. www.abtcp.org.br.

Е. В. Дубоделова, мл. науч. сотрудник; Д. В. Куземкин, доцент; Т. В. Соловьева, профессор

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

The present researches are directed on studying of influence of separate soft hardwood and their mixes on physicomachanical indicators of received wood-fiber plates. Properties of the basic component of a composition of the plates, defining quality of finished goods – a defibrators wood pulp are investigated. Experiments are spent with the cores forest formative soft hardwood of Byelorussia – a birch, an aspen, an alder black. It is established, that use of this wood in an initial condition at reception of wood-fiber plates is technically inexpedient, that is connected with their low durability. Chemical processing wood щепы before defibrators milling a carbamide and lye from magnesium-bisulfite of cooking of cellulose with expenses of 3% to a. d. s., allows to raise technical properties of a wood pulp and, hence, and durability of plates on size to 30%. Results of industrial tests have confirmed laboratory researches and have shown, that use of such reception in technology of wood-fiber plates allows to receive plates from wood of deciduous breeds demanded by the quality standard.

Введение. Древесноволокнистые плиты (ДВП) – это листовой древесный материал, который высоко котируется на мировом рынке. В связи со значительным повышением цен на энергоресурсы стоимость ДВП, выпускаемых в Республике Беларусь, возросла. Поэтому отечественные производители ДВП вынуждены искать пути ее снижения в целях обеспечения конкурентоспособности продукции и сохранения рынков сбыта. Одним из способов решения этой проблемы является использование в производстве ДВП более дешевого сырья и материалов. Основным компонентом этой статьи расходов является древесина. Традиционно в производстве ДВП применяют смесь хвойных и мягколиственных пород древесины в различных соотношениях. Древесина хвойных пород является дорогостоящим и дефицитным сырьем, широко используемым в деревообрабатывающей промышленности республики. Поэтому ресурсы данной древесины имеют тенденцию к сокращению. Древесина лиственных пород более чем на 30% дешевле хвойной, она широко произрастает на территории Беларуси и сравнительно мало используется в деревообработке и других отраслях промышленного производства. Это предопределило необходимость проведения работ в направлении замены в технологии древесноволокнистых плит дорогостоящей и дефицитной древесины хвойных пород на более дешевое и малочисленное мягколиственное древесное сырье.

Известно, что качество ДВП определяется свойствами получаемой на дефибраторных установках из щепы древесной массы [1]. Из опыта работы предприятий известно, что древесная масса характеризуется нестабильным качеством. Это можно объяснить тем, что в технологии плит не предусмотрено нормирование доли лиственной и хвойной древесины в смеси, не учитывается влияние древесины отдельных пород на качество получаемой древесной массы и плит на ее основе. В то же время, судя по литературным данным, структура, морфология и размеры анатомических элементов существенно различаются не только у хвойной и лиственной древесины, но и в пределах отдельных пород [2, 3]. Поэтому нами были проведены настоящие исследования.

Основная часть. При проведении экспериментов исследовали влияние породного состава щепы на свойства получаемой на дефибраторной установке древесной массы. При этом использовали следующие соотношения в смеси щепы из хвойной и лиственной древесины: 100 : 0, 50 : 50, 70 : 30, 80 : 20, 0 : 100 соответственно. При составлении композиций щепы для получения дефибраторной древесной массы использовали лесобразующие породы Беларуси – сосну [*Pinus silvestris* L.], березу [*Betula verrucosa* Ehrh.], ель [*Picea abies* Karst], ольху [*Alnus glutinosa* (L) Gaertn] и осину [*Populus tremulae* L.] [4, 5]. Массовая доля каждой из древесных пород в исследуемых композициях представлена в табл. 1.

Таблица 1

Композиции щепы для изготовления древесноволокнистых плит

Соотношение массы хвойной древесины и лиственной, %	Содержание отдельных пород в композиции, %				
	Сосна	Береза	Ель	Ольха	Осина
100 : 0	70	–	30	–	–
50 : 50	30	20	20	15	15
30 : 70	18	30	12	20	20
20 : 80	12	40	8	30	10
0 : 100	–	40	–	30	30

При их составлении учитывали степень распространенности каждой из пород на территории Республики Беларусь. Затем в лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины (ХПД) БГТУ получали древесную массу, имитируя промышленный процесс ее размол на дефибраторной установке. Первоначально щепу пропаривали на масляной бане при температуре 190°C с трехминутной выдержкой, в дальнейшем проводили ее размол на центробежном размалывающем аппарате при частоте вращения ротора 150 мин⁻¹ в течение 15 мин. Все образцы древесной массы получали в равных условиях. Полученную массу анализировали по показателям качества, таким как: степень помола, фракционный состав; дополнительно определяли и удельную поверхность, среднюю длину ее волокнистых элементов [1, с. 2–4]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, в целом видно, что дефибраторная древесная масса обладает высокой способностью к обезвоживанию, на что указывает ее низкая степень помола – 8–14°ШР; масса содержит преимущественно длинные волокнистые элементы с небольшой удельной поверхностью, определяемые содержанием грубой фракции. В то же время показатели, характеризующие древесную массу, полученную из хвойной и лиственной древесины, значительно различаются. При увеличении содержания в композиции древесины лиственных пород наблюдается уменьшение доли грубой фракции с 79,3% (соотношение 50 : 50) до 55,0% (соотношение 100 : 0) за счет повышения доли средней и мелкой фракций. Закономерно наблюдается тен-

денция к снижению средней длины волокнистых элементов и повышению их удельной поверхности. Грубая фракция, полученная только из хвойной древесины, имеет самую большую усредненную длину волокнистых элементов в массе – 2830 мкм и наименьшую удельную поверхность – 820 см²/г. Для волокнистых элементов лиственной древесины наблюдается обратная зависимость – их усредненная длина намного ниже и составляет 1318 мкм, а удельная поверхность больше – 1420 см²/г. Такое распределение показателей массы отразилось и на способности массы отдавать воду при отливе, о чем свидетельствуют числовые значения степени ее помола. Степень помола массы из хвойной древесины составила только 8°ШР, а из лиственной – 14°ШР.

Из полученных образцов дефибраторной древесной массы были изготовлены ДВП толщиной 3,2 мм. При этом дозировка фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 составила 1,0% к а. с. в., гачевой эмульсии – 0,5% к а. с. в. Кроме вышеназванных соотношений древесных пород к исследованиям привлекли и монокомпозиции щепы из древесины березы, ольхи и осины. Полученная при этом в равных условиях дефибраторная древесная масса из древесины отдельных пород различалась по степени помола. Величина этого показателя при использовании березовой древесины в массе составила 12°ШР, осиновой – 15°ШР, ольховой – 14°ШР. Из данных табл. 1 и 2 можно заключить, что добавки осиновой и ольховой древесины повышают степень помола получаемой массы, снижают среднюю длину и удельную поверхность ее волокнистых элементов.

Таблица 2

Характеристика дефибраторной древесной массы, полученной из щепы смешанного породного состава

Соотношение массы хвойной древесины и лиственной, %	Фракция, содержание, %,	Средняя длина волокнистых элементов, мкм	Удельная поверхность волокнистых элементов всех фракций, см ² /г	Степень помола усредненной массы, °ШР
100 : 0	Грубая – 89,5 Средняя – 3,3 Мелкая – 7,2	2830 930 641	820	8
50 : 50	Грубая – 79,3 Средняя – 15,4 Мелкая – 5,3	2000 896 632	980	9
30 : 70	Грубая – 73,1 Средняя – 19,2 Мелкая – 7,7	1440 849 651	1118	11
20 : 80	Грубая – 64,1 Средняя – 24,3 Мелкая – 11,6	1450 772 588	1385	12
0 : 100	Грубая – 55,0 Средняя – 20,0 Мелкая – 25,0	1318 724 507	1420	14

Отмеченные выше различия в представленных показателях дефибраторной древесной массы не могли не отразиться на физико-механических показателях древесноволокнистых плит. Результаты испытаний плит, выполненные в соответствии с требованиями ГОСТ 19592, включены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что использование лиственной древесины в композиции плит приводит к снижению их физико-механических показателей. Увеличение доли лиственной древесины на каждые 10% приводит к снижению предела прочности при изгибе в среднем на 4–7%. Показатель разбухания плит по толщине незначительно ухудшается. Наиболее прочные образцы древесноволокнистых плит получены при использовании березовой массы. Предел прочности при их изгибе составил 38,2 МПа – такие значения этого показателя были получены при использовании в композиции 20% хвойной древесины. Образцы плит из осиновой и ольховой массы сравнимы по прочности, однако они значительно уступают образцам из березовой массы. Следует заметить, что прочностные показатели плит, полученные при использовании дефибраторной древесной массы, содержащей в своем составе смесь лиственных волокон разных пород и отдельные породы, отличаются по величине незначительно. Тем не менее прочность плиты, полученной из смеси лиственной древесины, составляет 34,0 МПа, тогда как у плиты из березовой массы этот показатель равен 38,2 МПа. Требуемые ГОСТ 4598 для плит марки Т группы А значения показателей качества достигаются при 80%-ном содержании лиственной древесины в композиции щепы. Близка этим требованиям и монокомпозиция щепы из древесины березы.

Проведенный эксперимент показал принципиальную возможность замены в производстве ДВП хвойной древесины мягколиственными породами. Однако получаемые из древесины лиственных пород древесноволокнистые плиты обладают невысокими физико-механическими свойствами. Это не позволяет в полной мере использовать ее в композиции плит без добавок щепы из хвойных пород. Представленные далее результаты исследований показали, что этого можно достичь, применяя дополнительную химическую обработку перед размолом на дефибраторной установке.

Проведенные ранее на кафедре химической переработки древесины исследования показали, что химическое воздействие на древесину в процессе пропаривания является простым и эффективным способом повышения физико-механических свойств древесноволокнистых плит. Это приводит к активированию компонентов древесины, образованию новых функциональных групп, усиливающих адгезионные свойства древесной массы и, как следствие, к

повышению качества плит [6, 7]. Для активирования древесины в составе наших исследований было использовано два химических реагента: карбамид и щелок от магний-бисульфитной варки целлюлозы. Карбамид является высокореакционноспособным по отношению к древесине химическим реагентом. Это малотоксичное, дешевое, доступное и легко используемое в технологии соединение. Щелок от промышленной варки магний-бисульфитной целлюлозы ОАО «Светлогорский ЦКК» содержит в своем составе реакционноспособные олигомеры лигносульфонатов магния, углеводов, а также органические кислоты, которые могут участвовать в реакциях конденсации с компонентами древесины и упрочнять за счет этого получаемые плиты. В настоящее время он имеет ограниченное применение: сжигается с целью регенерации магниевого основания, в неизменном виде используется в качестве товарного продукта, применяемого для ускорения твердения цемента, бетонов и строительных растворов.

При проведении дальнейших экспериментов древесную щепу из отдельных пород древесины (березы, осины и ольхи) обрабатывали перед пропариванием карбамидом и щелоком с расходами 3% к а. с. в., принятыми как оптимальные в проведенных ранее на кафедре ХПД исследованиях. При этом параметры пропаривания и размола предварительно обработанной реагентом щепы не изменяли. Из полученной древесной массы изготавливали ДВП. В результате реализации эксперимента были получены данные, представленные в табл. 4 и 5.

Из табл. 4 видно, что у образцов плит, изготовленных из обработанной химическими реагентами древесины лиственных пород, наблюдается прирост прочности до 30% в сравнении с аналогичными образцами, полученными из массы без обработки (табл. 3). При этом наилучшие результаты по прочности были получены при обработке карбамидом осиновой и березовой древесины, при обработке щелоком – ольховой древесины. Полученные результаты можно объяснить тем, что основные характеристики дефибраторной древесной массы, полученной из древесины лиственных пород, изменились в позитивную сторону: увеличилась степень помола массы, возросла удельная поверхность ее волокон, их длина и гибкость (табл. 5). Необходимо отметить, что если при использовании карбамида происходило некоторое ухудшение показателя разбухания (в среднем на 7%), то щелок таких негативных изменений не вызывал. В целом обработка лиственной древесины в процессе дефибраторного размола как карбамидом, так и щелоком позволяет получать плиты марки Т группы А (ГОСТ 4598) без добавок хвойной древесины.

Таблица 3

Физико-механические показатели образцов ДВП

Соотношение массы хвойной древесины и лиственной, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Плотность, кг/м ³
100 : 0	49,5	18,0	900
50 : 50	41,2	18,6	900
30 : 70	39,5	19,0	910
20 : 80	38,1	19,7	900
0 : 100	34,0	21,5	880
100% древесины березы	38,2	19,9	900
100% древесины осины	33,7	21,9	890
100% древесины ольхи	32,9	20,0	880

Таблица 4

Физико-механические показатели ДВП, изготовленных из химически обработанной древесины лиственных пород

Порода древесины	Предел прочности при изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Плотность, кг/м ³
При обработке древесины карбамидом			
Береза	41,5	19,0	850
Осина	39,1	20,0	870
Ольха	38,0	18,7	860
При обработке древесины щелоком от магний-бисульфитной варки целлюлозы			
Береза	39,8	18,2	850
Осина	38,5	19,0	840
Ольха	39,1	17,9	860

Таблица 5

Характеристика химически обработанной дефибраторной древесной массы из древесины лиственных пород

Показатель	Дефибраторная древесная масса, полученная из древесины*		
	березы	осины	ольхи
Степень помола массы, °ШР	$\frac{12}{14}$	$\frac{15}{19}$	$\frac{14}{17}$
Характеристика волокнистых элементов:			
Средняя длина, мкм	$\frac{920}{1513}$	$\frac{725}{1110}$	$\frac{704}{796}$
Удельная поверхность в 1 г массы, см ² /г	$\frac{1242}{1451}$	$\frac{1321}{1501}$	$\frac{1205}{1454}$
Условная гибкость	$\frac{160}{196}$	$\frac{125}{174}$	$\frac{77}{131}$

* В числителе – значения показателя для дефибраторной древесной массы, полученной без обработки химикатами, в знаменателе – с обработкой карбамидом.

Опытно-промышленные испытания древесины лиственных пород, обработанной химическими реагентами перед дефибраторным размолом, были проведены на двух предприятиях Республики Беларусь, вырабатывающих древесноволокнистые плиты. При проведении ис-

пытаний в условиях работы цеха ДВП ОАО «Борисовдрев» в качестве активатора лиственной древесины использовали карбамид, в условиях работы ОАО «Витебскдрев» – щелок от магний-бисульфитной варки целлюлозы. Испытания с использованием и карбамида, и

щелока подтвердили результаты, полученные в лаборатории: прочность изготавливаемых из древесины лиственных пород плит возрастает по сравнению с достигаемой при работе по принятой технологии. При этом появляется возможность получения плит без добавок хвойной древесины в композицию. Все плиты, изготовленные в период проведения опытно-промышленных испытаний, соответствовали требованиям ГОСТ 4598 на группу А.

Заключение. Проведенные исследования показали возможность полной замены в производстве древесноволокнистых плит дорогостоящей и дефицитной древесины хвойных пород на дешевые и малоценные мягколиственные породы. Это достигается за счет применения на стадии дефибраторного размола древесной щепы химических реагентов отечественного производства, отличающихся низкой стоимостью и высокой реакционной способностью по отношению к древесине, вводимых в композицию плит в сравнительно небольших количествах (3% к а. с. в.) – карбамида и щелока от магний-бисульфитной варки целлюлозы.

Литература

1. Липцев, Н. В. Размол древесноволокнистой массы высокой концентрации / Н. В. Липцев, Р. С. Михайлов, Г. Г. Цецилин. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1981. – Вып. 4. – 24 с. (Обзорная информация / Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления пр-вом и информации по лесной, целл.-бум. и деревообр. пром-сти).
2. Уголев, Б. Н. Древесиноведение коммерческих пород / Б. Н. Уголев, Я. Н. Станко. – М.: МГУЛеса, 1997. – 94 с.
3. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
4. 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. / Ин-т леса НАН Беларуси. – Гомель, 2007. – С. 7–13.
5. Охрана окружающей среды в Беларуси: статистический сборник / под ред. В. С. Мележа и [др.]. – Минск: М-во статистики и анализа Респ. Беларусь, 2007. – 206 с.
6. Кац, Л. И. Технологические основы получения плит МДФ мокрым способом: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Л. И. Кац. – Минск, 2000. – 125 с.
7. Куземкин, Д. В. Разработка технологии волокнистого полуфабриката на основе дефибраторной массы для использования в композиции бумаги и картона: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Д. В. Куземкин. – Минск, 2004. – 152 с.

Н. В. Жолнерович, ст. преподаватель; Н. В. Черная, доцент; К. А. Лях, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕШОЧНОЙ БУМАГИ

Clause is devoted to studying of properties paper for bags glued in the neutral environment at presence of strengthening additives. Carried out researches have allowed to develop a way of manufacturing papers for bags with the raised physico-mechanical operational properties which complex estimation was carried out on absorption of energy at break, to explosive length of samples, rigidity at break and to module Junga. It is established, that application in a composition papers for bags of strengthening additive Melapret in quantity of 0,13% from a. d. f. In a combination with neutral prosticky with use of glutinous composition leads to increase of durability of a paper and allows to reach absorption of energy at explosiv 72 J/m^2 , explosive length of 6500 m, module Junga 3,1 GPa and rigidity at break of 538 kN/m. Obtained data can be used at perfection of manufacturing techniques of packing kinds of a paper and a cardboard.

Введение. Бумага мешочная, предназначенная для изготовления многослойных мешков, является на сегодняшний день одним из наиболее массовых и прочных видов бумаги. При этом в современных условиях повышения экологичности производства и удешевления способов утилизации отработанной упаковки производство ее все возрастает [1–2].

Требования, предъявляемые к мешочной бумаге, должны учитывать весьма разнообразные условия изготовления и эксплуатации бумажных мешков. Однако создать универсальный вид бумаги, удовлетворяющий всех потребителей, практически невозможно, да и нецелесообразно. Специальные виды бумаги, отличающиеся или специфическими защитными, или хорошими печатными свойствами, или очень высокой прочностью, выпускаются по индивидуальным заказам. Бумага, обладающая защитными свойствами, применяется, как правило, только в качестве наружного или внутреннего слоев мешка.

Многослойная конструкция бумажного мешка позволяет достигать требуемых свойств готовых изделий, комбинируя несколько видов бумаги в различных сочетаниях. При этом все виды мешочной бумаги должны обладать достаточной прочностью, эластичностью и максимальной возможной равномерностью свойств.

Традиционно мешочная бумага изготавливается из небеленой сульфатной хвойной целлюлозы с добавлением в композицию проклеивающих материалов и вспомогательных упрочняющих добавок. Технология изготовления ее постоянно совершенствуется путем использования новых упрочняющих добавок, нанесения поверхностного покрытия с целью придания паро-, водо-, газонепроницаемости, ламинирования полиэтиленом и т. д.

Весьма важным для мешочной бумаги является обеспечение ее физико-механических свойств. Однако оценка качества мешочной бумаги по показателям статической прочности, которыми традиционно характеризуют качество бумаги, является недостаточной и требует определения также устойчивости бумаги к

ударным нагрузкам по динамической прочности вследствие особых условий эксплуатации данного вида продукции.

Поэтому поискам взаимосвязи между прочностью бумаги и мешков уделяется очень много внимания. В итоге проведенных в разных странах экспериментальных работ, исследователи пришли к единодушному выводу, что четкой зависимости между прочностью мешков и физико-механическими свойствами бумаги не существует [2]. Это вызвано различиями в условиях приложения нагрузки, конструктивными особенностями мешков и свойствами затаренного продукта.

В связи с тем что единая общепринятая методика оценки качества мешочной бумаги до сих пор не разработана, в технической документации разных государств данный вид бумаги характеризуется различными показателями, так как мнения о важности ее отдельных свойств не однозначны. При этом следует отметить, что лучшие образцы мешочной бумаги отличаются равномерностью свойств, большой плотностью, высоким удлинением, значительным сопротивлением раздиранию при относительно низкой воздухопроницаемости и не слишком высокой степени проклейки.

Свойства мешочной бумаги, в особенности прочность, значительно зависят от влажности бумаги. С увеличением влажности выше 12% растяжимость, эластичность бумаги возрастают, а прочность межволоконных сил связей ослабляется, что приводит к падению прочности во влажных условиях. Поэтому совершенствование технологии изготовления мешочной бумаги направлено на решение комплекса проблем, связанных с повышением как гидрофобных, так и прочностных свойств в сухом и влажном состояниях.

Основная часть. Одним из направлений совершенствования технологии изготовления мешочной бумаги и повышения ее качества является перевод процесса проклейки в нейтральную среду с одновременным применением вспомогательных упрочняющих добавок. В качестве добавки был выбран известный и достаточно широко

ко применяемый на бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь продукт под торговым названием Melapret, позволяющий одновременно придавать бумаге прочность как в сухом, так и во влажном состояниях, что является актуальным для мешочной бумаги.

В начальной стадии развития производства бумажных мешков на предприятиях стремились увеличить разрывную длину мешочной бумаги в соответствии с господствовавшим мнением о преобладающем влиянии сопротивления разрыву на прочность бумажных мешков. Однако одного показателя разрывной длины для оценки качества бумаги оказалось недостаточно.

Множество исследователей рекомендовали оценивать качество бумаги в первую очередь по ее способности поглощать энергию при растяжении до разрыва.

Поэтому целью работы являлось разработка способа изготовления мешочной бумаги, проклеенной в нейтральной среде с использованием упрочняющих добавок, путем сопоставительной оценки ее прочности по традиционным показателям (разрывная длина, влагопрочность) и по показателям, характеризующим динамическую прочность данного вида продукции (поглощение энергии при разрыве и модуль Юнга).

Для достижения цели в лабораторных условиях были изготовлены образцы мешочной бумаги массой 80 г/м^2 . Выбор массы 1 м^2 мешочной бумаги продиктован требованиями одновременного достижения прочности и эластичности. С одной стороны, повышение количества волокон на единицу площади прямо пропорционально увеличивает прочностные свойства бумаги, с другой стороны, увеличение массы 1 м^2 приводит к возрастанию жесткости и снижению эластичности бумаги.

Исследования проводились в соответствии с ортогональным рототабельным планированием [3]. План эксперимента включал 16 опытов, в каждом из которых было выполнено пять параллельных измерений.

В качестве независимых переменных были выбраны расходы проклеивающего вещества (X_1 , % от а. с. в.), коагулянта (X_2 , % от а. с. в.) и влагопрочной добавки (X_3 , % от а. с. в.).

В качестве волокнистого полуфабриката использовали сульфатную небеленую целлюлозу из хвойных пород древесины. Для проклейки бумаги в нейтральной среде применяли клеевую канифольную композицию ТМВС-2Н. В качестве критериев оптимизации были выбраны прочностные показатели качества мешочной бумаги: поглощение энергии при разрыве (Y_1 , Дж/м²), разрывная длина (Y_2 , м), жесткость при разрыве (Y_3 , кН/м), модуль Юнга (Y_4 , ГПа).

По экспериментальным данным были получены адекватные полиномиальные уравнения и построены двумерные сечения поверхности

отклика изменения прочностных свойств мешочной бумаги в зависимости от расходных и режимных параметров ее изготовления, представленные на рис. 1–4.

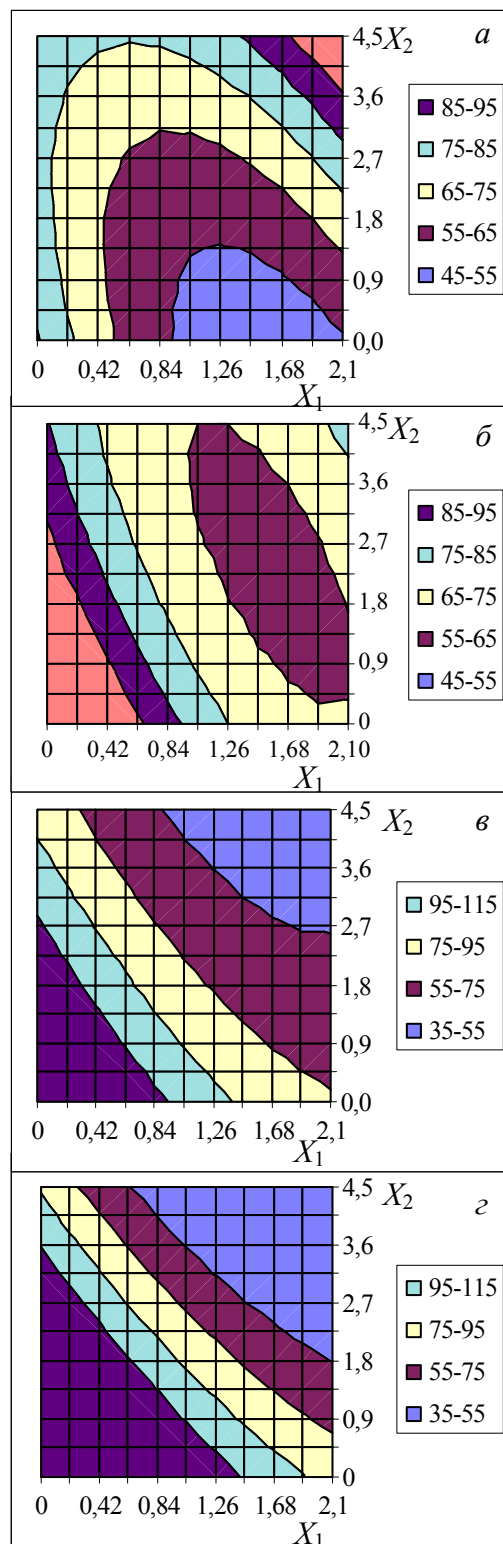


Рис. 1. Изменение поглощения энергии при разрыве в зависимости от условий изготовления образцов при расходе влагопрочной добавки, % от а. с. в.: а – 0; б – 0,05; в – 0,10; г – 0,15

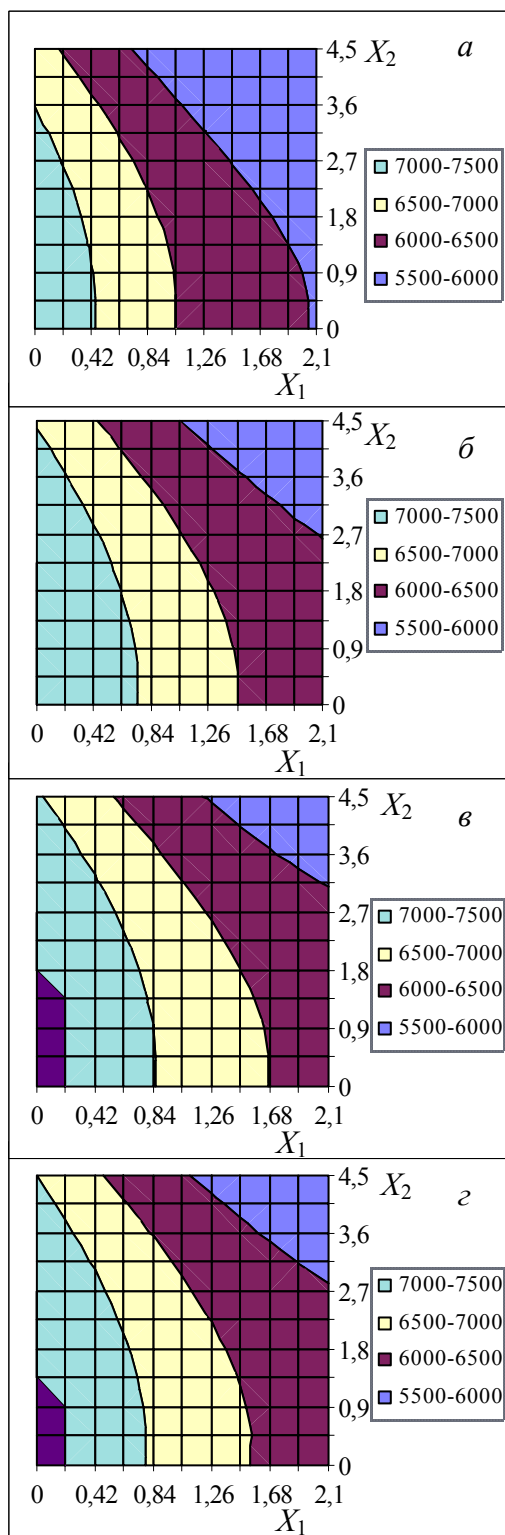


Рис. 2. Изменение разрывной длины, м, в зависимости от условий изготовления образцов при расходе влагопрочной добавки, % от а. с. в.: а – 0; б – 0,05; в – 0,10; г – 0,15

Как видно из рис. 1–2, при увеличении расхода проклеивающего материала поглощение энергии при разрыве и разрывная длина снижаются во всем исследуемом диапазоне расходов химикатов. При этом добавка в композицию влагопрочной смолы компенсирует паде-

ние прочности образцов, вероятно, вследствие образования дополнительного количества межволоконных сил связей. Однако интенсивность увеличения поглощения энергии при разрыве выше, чем увеличение разрывной длины.

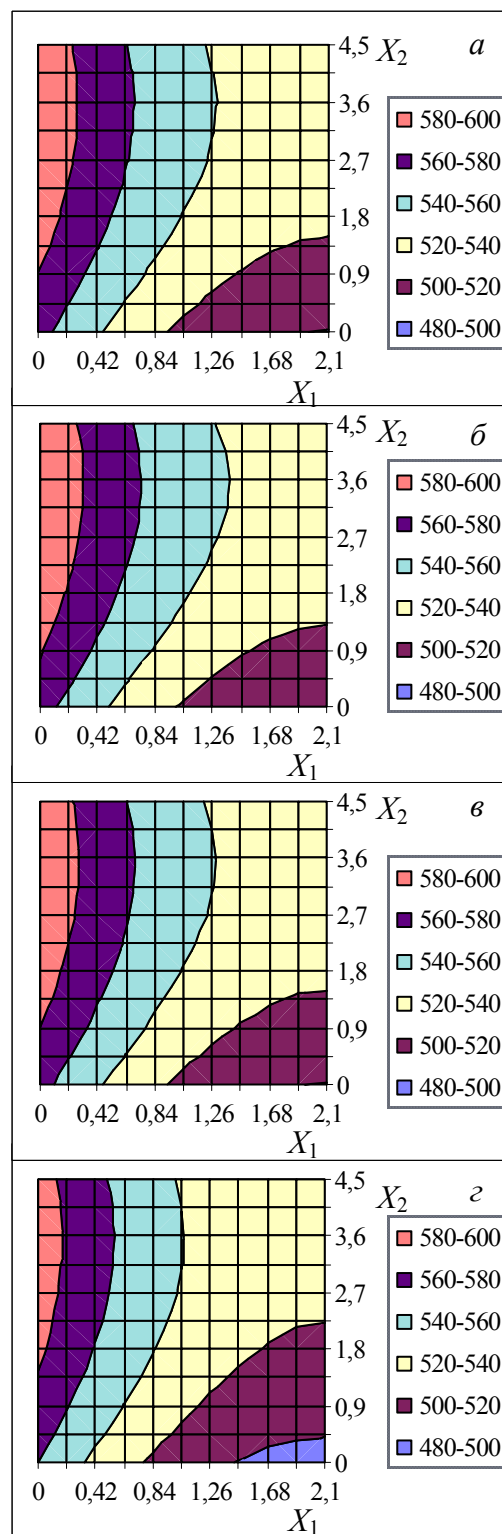


Рис. 3. Изменение жесткости при разрыве, кН/м, в зависимости от условий изготовления образцов при расходе влагопрочной добавки, % от а. с. в.: а – 0; б – 0,05; в – 0,10; г – 0,15

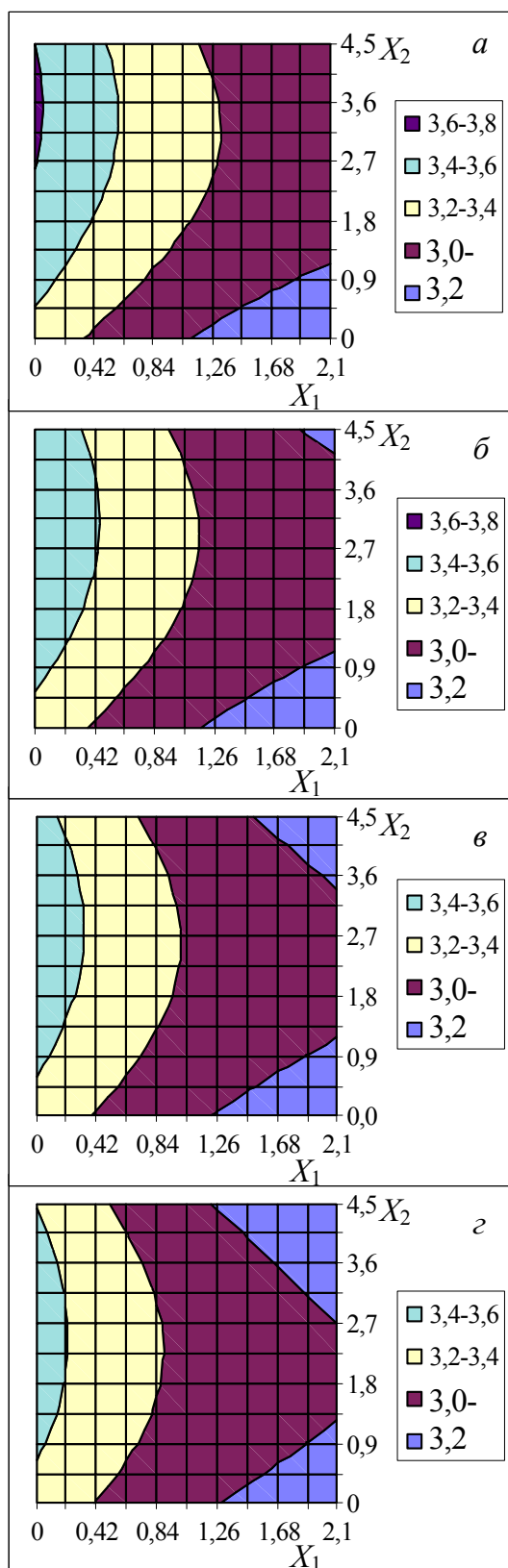


Рис. 4. Изменение модуля Юнга, ГПа, в зависимости от условий изготовления образцов при расходе влагопрочной добавки, % от а. с. в.: а – 0; б – 0,05; в – 0,10; г – 0,15

Сравнительный анализ полученных данных, представленных на рис. 3–4 показал, что при

добавлении как проклеивающего вещества в сочетании с коагулянт, так и влагопрочной добавки наблюдается снижение эластичности бумаги, оцениваемой по показателю модуль Юнга, и повышение жесткости при разрыве.

Это, вероятно, связано с уменьшением количества контактов непосредственно между целлюлозными волокнами и является нежелательным для данного вида продукции. Поэтому расход упрочняющей добавки должен быть ограничен, чтобы обеспечить требуемый комплекс свойств данного вида продукции.

При этом требуемая впитываемость при одностороннем смачивании ($12\text{--}15\text{ г/м}^2$) достигалась при расходе клея $2,0\text{--}2,1\%$ и коагулянта $4,0\text{--}4,5\%$, т. е. при максимальных расходах, в исследуемом диапазоне.

Необходимо также отметить, что изменение влагопрочности полученных образцов наблюдалось в диапазоне от 8 до 16%, что позволяет использовать полученную бумагу в условиях повышенной влажности.

На основании полученных экспериментальных данных была выполнена оптимизация расходных параметров технологического процесса и разработан способ изготовления мешочной бумаги в нейтральной среде, позволяющий получить бумагу с высокими физико-механическими характеристиками при расходе клея $2,0\%$ от а. с. в., коагулянта $4,2\%$ от а. с. в. и упрочняющей добавки $0,13\%$ от а. с. в. При этом поглощение энергии при разрыве образцов составляло 72 Дж/м^2 , разрывная длина – 6500 м , модуль Юнга – $3,1\text{ ГПа}$ и жесткость при разрыве – 538 кН/м .

Закключение. Таким образом, установлено, что комплексная оценка качества мешочной бумаги по традиционным показателям с одновременным определением показателей, характеризующих динамическую прочность бумаги, является более эффективной и дает более полную картину об эксплуатационных возможностях данного вида продукции. На основании полученных данных разработан способ изготовления мешочной бумаги, проклеенной в нейтральной среде, с использованием проклеивающего вещества ТМВС-2Н и влагопрочной добавки Melapret.

Литература

1. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1986. – 679 с.
2. Андреев, Б. По данным 2005 года / Б. Андреев // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 2. – С. 26–27.
3. Колесников, В. Л. Математические основы компьютерного моделирования химико-технологических систем / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2003. – 312 с.

П. А. Чубис, аспирант; Н. В. Черная, доцент

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ НАПОЛНЕНИЯ КЛЕЕНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

Results of research testify that at simultaneous maintenance of the increased degree of filler retention (not less than 80%) it is expedient to paper and cardboard of high parameters of water repellency and durability to apply a solution of aluminium sulfate with pH 1,95 (contains 100% of ions $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Thus hexaaquaaluminium ions show peptizing action on coagulates. That leads to formation fine-dyspersated and positively charged glueing complexes as peptized particles. For higher efficiency of the filling process of paper and cardboard sized with tall rosin modified by monoethylcellulosolmaleate, it is necessary to shift the sizing process from traditional condition of operation the homocoagulation into more economical condition of operation the heteroadagulation of peptized particles that allows raising the degree of filler retention from 60 to 80 per cent.

Введение. Особенностью наполнения клеевых видов бумаги и картона является то, что все компоненты бумажной массы (волокна, гидродисперсия модифицированной канифоли (ГМК), наполнитель) имеют отрицательный электрокинетический потенциал.

Минеральные наполнители не имеют сродства к целлюлозе, их частицы в водной среде, как и волокна целлюлозы, заряжены отрицательно, вследствие чего они взаимно отталкиваются и наполнитель не адсорбируется волокном. Для перезарядки частиц наполнителя и понижения их отрицательного заряда необходимо вводить в бумажную массу коагулянт [1], в качестве которого широкое применение получил сульфат алюминия.

Известен способ [2] повышения удержания наполнителя в структуре бумаги, проклеенной в нейтральной и слабощелочной средах. В состав бумаги входит волокнистый полуфабрикат (лиственная беленая сульфатная целлюлоза – 60%, хвойная беленая сульфатная целлюлоза – 40%), проклеивающая эмульсия (алкенилянтарный ангидрид), наполнитель (карбонат кальция), коагулянт и вспомогательные химические добавки для повышения степени удержания наполнителя в структуре клеевых видов бумаги.

Недостатком известного способа удержания наполнителя в структуре клеевых видов бумаги является необходимость применения вспомогательных химических добавок, способствующих повышению удержания наполнителя в структуре клеевых видов бумаги (1–2 кг/т бентонита, 0,5–1,5 кг/т коллоидного оксида кремния). При этом применяемую проклеивающую эмульсию (алкенилянтарный ангидрид) необходимо дополнительно эмульгировать в присутствии модифицированного крахмала или синтетического полимера. Кроме того, гидролизованная проклеивающая эмульсия после добавления коагулянта в количестве 0,5 кг/т образует электронейтральные, разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, имеющие размер 4000–6000 нм и не способные равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных волокон, что

снижает гидрофобность бумаги. Присутствующие частицы наполнителя (карбонат кальция) обладают пониженной адсорбционной способностью в бумажной массе, содержащей коагуляты и проклеенной в режиме гомокоагуляции, что не позволяет повысить степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона более 52%.

Для преодоления вышеуказанных трудностей в БГТУ был разработан способ управления процессом наполнения клеевых видов бумаги и картона, основанный на целенаправленном изменении содержания форм гидроксосоединений алюминия (ГСА) в дисперсной системе, что позволило обеспечить пептизацию коагулятов и получить новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

Основная часть. Наполнители, вводимые в проклеенную бумажную массу, не полностью удерживаются в структуре бумаги и картона, значительная их часть (более 40%) уходит вместе с регистровой водой, удаляемой в сеточной части бумаго- и картоноделательной машины. Крупнодисперсные частицы наполнителей удерживаются в бумажном полотне в основном механически, а мелкодисперсные частицы – за счет адсорбции на поверхности волокон вследствие понижения их электрокинетического потенциала с последующей перезарядкой и образованием координационной связи с катионами алюминия [3]. Одним из способов повышения удержания наполнителя является введение в бумажную массу положительно заряженных форм гидроксосоединений алюминия в виде $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$.

Известно, что содержание форм ГСА в растворе сульфата алюминия зависит от pH среды [4, 5]. В растворе сульфата алюминия с pH 1,95 содержится 100% ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. При повышении pH до 3,75 содержание ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ снижается до 12% и увеличивается содержание ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ до 88%. При pH 4,30 в растворе сульфата алюминия содержится 8% ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 77% ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и 15% ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$.

Одной из основных нерешенных проблем при проклейке бумаги и картона талловой канифолью, модифицированной моноэтилцеллозольмалеинатом, является проблема повышения степени удержания наполнителя в структуре производимой продукции (бумаги офсетной, для печати, документной, писчей, чертежной, полиграфического картона и др.)

Сложность получения бумаги и картона с высокой степенью удержания наполнителя и требуемыми показателями качества заключается в переводе процессов проклейки и наполнения из режима гомотоагуляции в режим гетероадагуляции. Причем основным недостатком проклейки модифицированной талловой канифолью следует считать тот факт, что удовлетворительную проклейку бумаги и картона можно получить лишь в кислой среде (рН 4,5–5,0), где лучше всего в качестве коагулянта зарекомендовал себя сульфат алюминия. По этой же причине подавляющее большинство видов бумаги и картона изготавливается из массы с этим рН. Однако низкая кислотность сильно снижает долговечность бумаги и картона, сокращает срок службы одежды бумагоделательных машин, усиливает коррозию оборудования и повышает закисленность оборотных и сточных вод. В этой связи перспективным направлением является перевод процесса проклейки из кислой среды в нейтральную (рН 6,5–7,2) [6].

В настоящее время в целлюлозно-бумажной промышленности широко применяются различные наполнители, к числу которых относятся каолин, карбонат кальция, бланфикс и др. [7]. Поэтому исследования влияния наполнителей на качество бумаги и картона, а также разработка способа повышения их степени удержания при переводе процесса проклейки из традиционного режима гомотоагуляции в режим гетероадагуляции представляют научный и практический интерес.

Цель исследования – разработка способа управления процессом наполнения клееных видов бумаги и картона за счет целенаправленного изменения содержания форм ГСА в дисперсной системе и обеспечения пептизации коагулянтов.

Для достижения поставленной цели в лабораторных условиях были изготовлены образцы бумаги массой 70 г/м^2 и картона массой 340 г/м^2 на листоотливном аппарате марки «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия). В качестве исходных материалов для получения образцов бумаги и картона использовали целлюлозу сульфитную беленую хвойную (ГОСТ 3914–89) со степенью помола 40°ШР , ГМК, приготовленную путем разбавления пастообразного проклеивающего материала марки ТМ (ТУ РБ 0028198-017-95), коагулянт (сульфат алюминия химически чистый

по ТУ 6-09-1938-77) и наполнитель (каолин, карбонат кальция и бланфикс). Концентрация коагулянта составляла 0,5%; рН раствора коагулянта фиксировали на уровне 1,95 и 4,30 путем добавления 0,1 н. раствора HCl и 20%-ного раствора NH_4OH . Расход его изменяли от 0 до 13,5% от массы абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Расходы ГМК и наполнителя были постоянными и составляли 1,5 и 10% от а. с. в. соответственно.

Качество образцов бумаги и картона определяли по стандартным методикам [8] и оценивали гидрофобностью (впитываемость при одностороннем смачивании по Коббу (ГОСТ 12606–82Е)) и прочностью (разрывная длина по стандарту SCAN P38 на разрывной машине фирмы «Lorentzen & Wettre», Швеция). Степень удержания наполнителя в структуре образцов бумаги и картона оценивали по зольности [8].

Зависимости на рис. 1–3 демонстрируют влияние содержания сульфата алюминия с рН 1,95 (а) и рН 4,30 (б) в дисперсной системе на качество образцов бумаги, проклеенных в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии наполнителя.

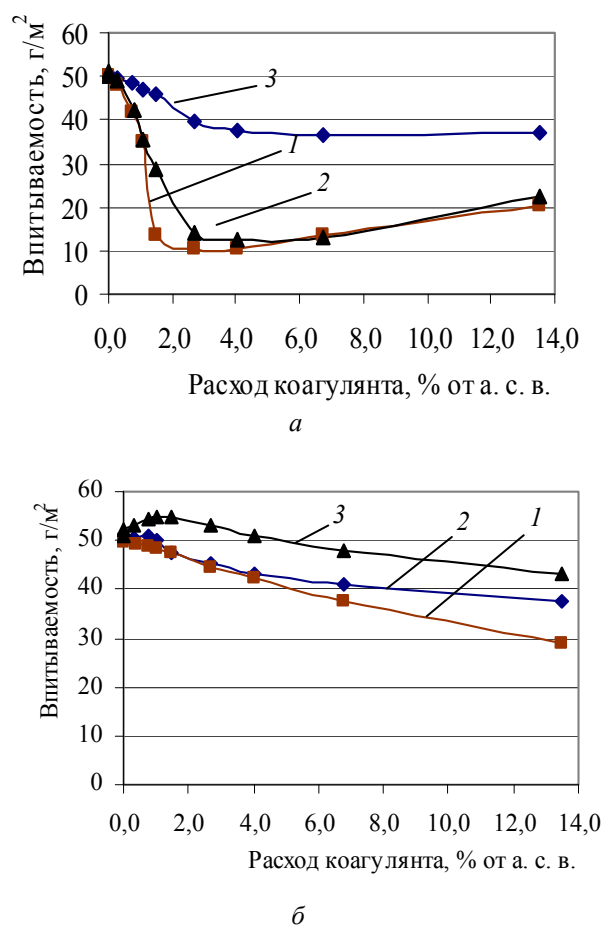


Рис. 1. Влияние расхода коагулянта с рН 1,95 (а) и рН 4,30 (б) на впитываемость образцов бумаги, содержащих наполнитель: 1 – каолин; 2 – карбонат кальция; 3 – бланфикс

Из рис. 1 видно, что образцы бумаги, содержащие в композиции каолин (кривая 1), имеют лучшую впитываемость при одностороннем смачивании, чем при использовании карбоната кальция и бланфикса. При повышении расхода коагулянта (рН 1,95) от 0 до 1,5% от а. с. в. впитываемость снижается с 50,0 до 13,5 г/м² для образцов бумаги, содержащих каолин, с 51,0 до 28,6 г/м² для образцов, содержащих бланфикс, и с 50,5 до 45,9 г/м² для образцов, содержащих карбонат кальция. Похожие закономерности наблюдаются и при использовании раствора коагулянта с рН 4,30. Однако гидрофобность образцов бумаги в этом случае ниже (рис. 1, б), так как в растворе коагулянта содержится меньшее количество гексааквакомплексов алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$, которые способствуют пептизации коагулятов и перезарядке частиц наполнителя.

Получено, что разрывная длина образцов бумаги (рис. 2) при увеличении расхода коагулянта (рН 1,95) от 0 до 1,5% изменяется от 6750 до 6500 м для образцов бумаги, содержащих каолин, от 6800 до 6150 м для образцов, содержащих карбонат кальция, и от 6650 до 6950 м для образцов, содержащих бланфикс. Похожие закономерности наблюдаются и при использовании раствора коагулянта с рН 4,30.

Существует мнение, что [9] снижение прочности бумаги и картона по мере увеличения зольности связано с тем, что частицы наполнителя раздвигают волокна и создают пространственный барьер для образования прочных межволоконных связей. Однако решающее влияние на прочность бумаги и картона имеют два основных фактора: а) способность наполнителя прочно сорбироваться на волокнах благодаря электростатическому взаимодействию; б) подвижность частиц наполнителя, связанную со способностью транспортироваться капиллярными силами в пространство межволоконных контактов в момент их формирования при обезвоживании на сетке бумагоделательной машины [10].

Снижение адсорбционной способности частиц наполнителя и их подвижности является средством повышения прочности наполненной бумаги [11]. Уменьшение адсорбционной способности, по нашему мнению, может быть достигнуто регулированием зарядов волокна и наполнителя. Об этом свидетельствуют данные, что в случае применения раствора сульфата алюминия с рН 4,30 скорость адсорбции наполнителя на волокне снижается, а это приводит к повышению разрывной длины и зольности (рис. 2 и 3, б).

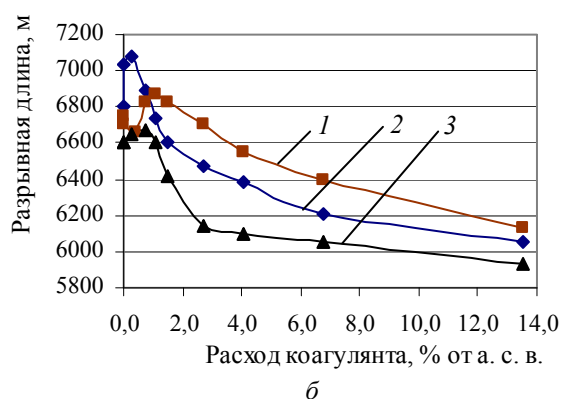
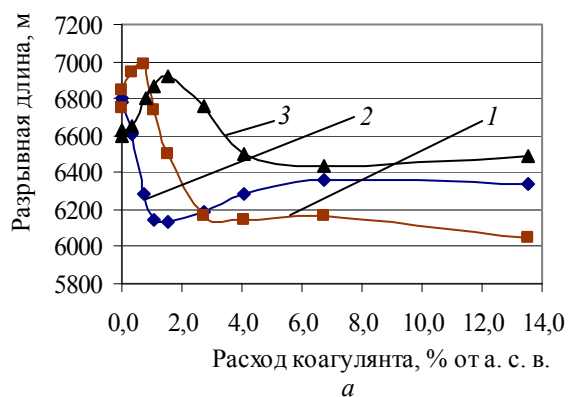


Рис. 2. Влияние расхода коагулянта с рН 1,95 (а) и рН 4,30 (б) на разрывную длину образцов бумаги, содержащих наполнитель: 1 – каолин;

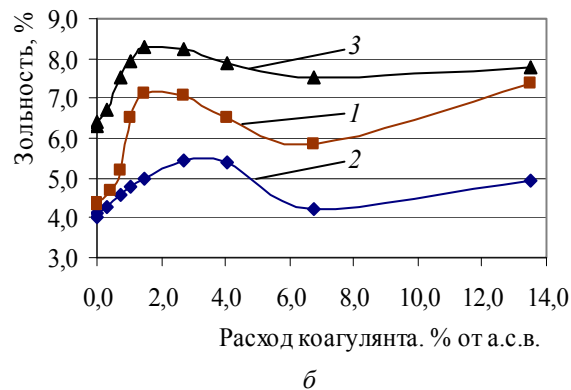
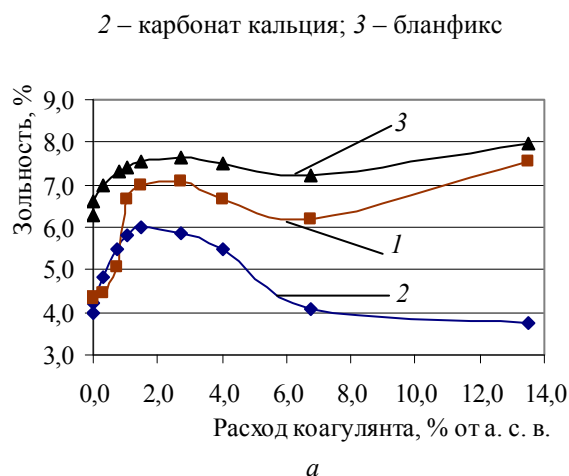
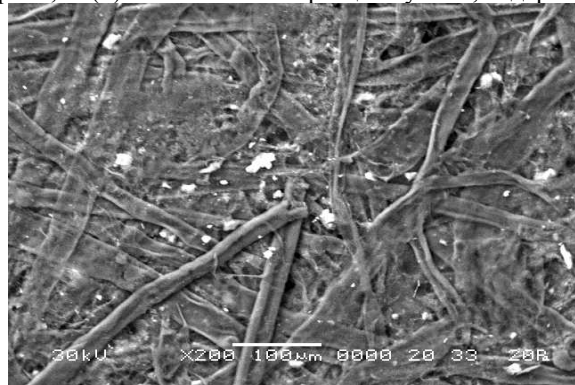
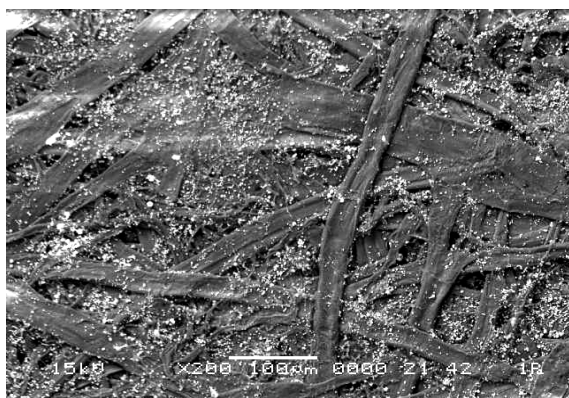


Рис. 3. Влияние расхода коагулянта с pH 1,95 (а) и pH 4,30 (б) на зольность образцов бумаги, содержа-



а



б

Рис. 4. Микрофотографии образцов бумаги

Это можно объяснить частичным разложением карбоната кальция под действием закисленности дисперсной системы, причем повышение pH раствора коагулянта до 4,30 приводит к незначительному повышению степени удержания бланфикса и каолина.

При наполнении образцов картона указанные показатели качества оказались на 25–30% отн. выше, чем для образцов бумаги.

На рис. 4 представлены микрофотографии образцов бумаги массой 70 г/м², проклеенной в режиме гомокоагуляции (а – расход коагулянта составляет 6,0% от а. с. в.) и гетероадагуляции (б – расход коагулянта 2,0% от а. с. в.) в присутствии наполнителя (каолина).

На рис. 4, а видны разновеликие частицы наполнителя, неравномерно распределенные на поверхности целлюлозных волокон, что свидетельствует о проведении процесса проклейки и наполнения в режиме гомокоагуляции. На рис. 4, б частицы наполнителя имеют мелкодисперсные размеры, они равномерно распределены на поверхности целлюлозных волокон, что свидетельствует о протекании процессов проклейки и наполнения в более эффективном режиме гетероадагуляции.

щих наполнитель: 1 – каолин;

2 – карбонат кальция; 3 – бланфикс

Закключение. Разработан способ повышения степени удержания наполнителя в структуре клееных видов бумаги и картона, основанный на целенаправленном изменении содержания форм ГСА в дисперсной системе.

При замене процесса проклейки в традиционном режиме гомокоагуляции на более эффективный режим гетероадагуляции повышается степень удержания частиц наполнителя на 20–25% отн.

Целесообразно в качестве наполнителя использовать более дешевый и доступный карбонат кальция, который не разрушается в нейтральной среде.

Свойства бумаги и картона, проклеенных в режиме гетероадагуляции в присутствии наполнителя, на 10–15% отн. выше, чем аналогичные свойства бумаги и картона, проклеенных в режиме гомокоагуляции.

Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 696 с.
2. Gerli, A. Новый способ увеличения степени удержания. An inorganic nanosize particle. Part of new retention / dewatering system / Gerli Alessandra, Oosterhof Frits, Keiser Bruce A. // IPW: Int. Papierwirt. – 1999. – № 4. – Р. 70–73.
3. Товстошкурова, Д. У. К исследованию удержания наполнителя при выработке типографской бумаги № 1 на Сыктывкарском ЛПК / Д. У. Товстошкурова, Н. М. Бокарева, Р. Т. Брежнева // Сб. тр. ЦНИИБ. Новое в технологии бумаги. – М., 1973. – № 8. – С. 27–31.
4. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
5. Черная, Н. В. Влияние основных солей алюминия на кинетику быстрой коагуляции гидродисперсии модифицированной канифоли / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 106–112.
6. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
7. Лапин, В. В. Каолин и оптические свойства бумаги / В. В. Лапин, Д. А. Данилова. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 121 с.
8. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1980. – 168 с.
9. Повышение зольности бумаги без снижения ее прочности / В. В. Лапин [и др.] // Бумажная пром-сть. – 1981. – № 2. – С. 4–6.
10. Лапин, В. В. Наполнение и прочность печатной бумаги / В. В. Лапин, Т. В. Самсонова // Бумажная пром-сть. – 1983. – № 12. – С. 12–13.

А. В. Костюкевич, магистрант; П. А. Чубис, аспирант; Н. В. Черная, доцент;
Ж. В. Бондаренко, доцент

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ВОЛОКНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ НА ЕЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Application of wastepaper dictates necessity to take into account influence of fractional structure on paperforming properties. The purpose of the work is studying of influence of fractional structure of cellulose and wastepaper suspensions on their paperforming properties. Results of researches testify to essential influence of grinding process on paperforming properties of cellulose and wastepaper suspensions. Influence of cellulose and wastepaper pulp grinding process on the sized in a mode of heteroadagulation of peptized particles paper and cardboard properties are determined. It is shown, that for improvement of quality sizing types of a paper and a cardboard (water repellency and durability) it is necessary to increase a share of large and average fraction. It is achieved by management of such major factors of grinding process as concentration and degree of a grinding.

Введение. Использование в композиции бумаги макулатурной массы, отличающейся неоднородным фракционным составом и нестабильными бумагообразующими свойствами, приводит к сложностям в технологическом процессе, которые сказываются на качестве готовой продукции. Также при изготовлении бумаги с повышенным содержанием в композиции макулатурной массы происходят потери мелковолокнуистой фракции на сеточном столе бумагоделательной машины. При этом бумага характеризуется невысокими прочностными свойствами. Кроме того, макулатура обладает нестабильными проклеивающими свойствами. Из-за этого происходит колебание гидрофобных свойств бумаги, в частности впитываемости при одностороннем смачивании. Поэтому применение макулатурного сырья диктует необходимость учитывать влияние фракционного состава на бумагообразующие свойства.

К перспективным способам повышения бумагообразующих свойств макулатурного сырья относится управление процессом размола в конических и дисковых мельницах. Это связано с тем, что фракционный состав волокнуистой суспензии зависит от ее степени помола, выраженной в градусах Шоппера – Риглера ($^{\circ}$ ШР). При этом на характер процесса размола существенное влияние оказывает концентрация волокнуистой суспензии [1].

Цель работы – изучение влияния фракционного состава волокнуистой суспензии на ее бумагообразующие свойства.

Отсутствие в литературе информации о влиянии фракционного состава волокнуистого сырья (целлюлозы и макулатуры) на бумагообразующие свойства клееных видов бумаги, обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны образцы бумаги (70 г/м^2), отличающиеся фракционным составом волокнуистой суспензии, они проклеивались в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц [2].

Для изготовления образцов бумаги использовали целлюлозу сульфатную беленую из хвойной древесины (ГОСТ 9571-80Е) и макулатуру марки МС-1А (ГОСТ 10700-97). Исходные степени помола составляли 25 и 12° ШР для макулатурной и целлюлозной суспензии соответственно.

Образцы бумаги изготавливали из целлюлозной и макулатурной суспензии, содержащей гидродисперсию модифицированной канифоли (ГМК) ($1,5\%$ от а. с. в.) и коагулянт ($2,2\%$ от а. с. в.). Для проклейки волокнуистой суспензии в нейтральной среде (рН 6,5–7,2) применяли 2%-ную ГМК, полученную разбавлением водой пастообразной клеевой композиции ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-017-95) [2, 3], содержащей ($50 \pm 5\%$) сухих веществ и ($45 \pm 5\%$) свободных смоляных кислот. Для наполнения образцов бумаги использовали 10%-ную суспензию каолина обогащенного (ГОСТ 21285). Расход наполнителя был постоянным и составлял 16% от а. с. в. В качестве коагулянта применяли 5%-ный раствор сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85), содержащий 17% оксида алюминия.

Работу проводили в два этапа. На первом этапе изучали влияние степени помола волокнуистой суспензии на фракционный состав целлюлозных и макулатурных волокон. Для этого в лабораторном роле проводили размол волокнуистой суспензии, содержащей целлюлозные или макулатурные волокна, от 30 до 75° ШР с шагом в 15° ШР [4]. Концентрацию волокнуистой суспензии повышали от 1,0 до 2,0% с интервалом в 0,5%. Измерение фракционного состава волокнуистой суспензии проводили по стандартной методике [5]. При фракционировании применяли сита со следующими параметрами: сито № 1 – 30 нитей на дюйм (отверстие 0,595 мм), сито № 2 – 50 нитей на дюйм (0,297 мм), сито № 3 – 100 нитей на дюйм (0,149 мм).

Результаты исследований позволили установить влияние условий процесса размола (концентрация и степень помола) на фракционный состав целлюлозной (рис. 1) и макулатурной (рис. 2) суспензий.

Из рис. 1 и 2 видно, что при повышении на стадии размола концентрации волокнистой массы от 1,0 до 2,0% увеличивается содержание коротковолокнистой фракции, что объясняется рубкой волокон [1]. Резкое увеличение содержания мельштоффа при размоле макулатурной массы наблюдается в диапазоне от 30 до 40°ШР (при всех рассматриваемых концентрациях). Следует отметить, что макулатурная масса, размолотая до 45°ШР при концентрации 1,0%, обладает практически таким же фракционным составом, как и целлюлоза, размолотая до 60°ШР при концентрации 2,0%.

На втором этапе исследовали влияние фракционного состава волокнистой суспензии на бумагообразующие свойства проклеенной

макулатурной и целлюлозной масс и физико-механические показатели получаемых из них образцов бумаги. Для этого из 1,0, 1,5 и 2,0%-ной целлюлозной и макулатурной суспензий изготавливали образцы бумаги на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия).

Для проклейки волокнистой суспензии в нейтральной среде применяли высокосмоляную ГМК в виде ТМАС-2Н. Проклейку волокнистой суспензии проводили в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц [3]. После обезвоживания образцы бумаги сначала сушили при 105°С в течение 4 мин, а затем для спекания и плавления частиц проклеивающих комплексов [6, 7] их термообработывали при 125°С в течение 1 мин.

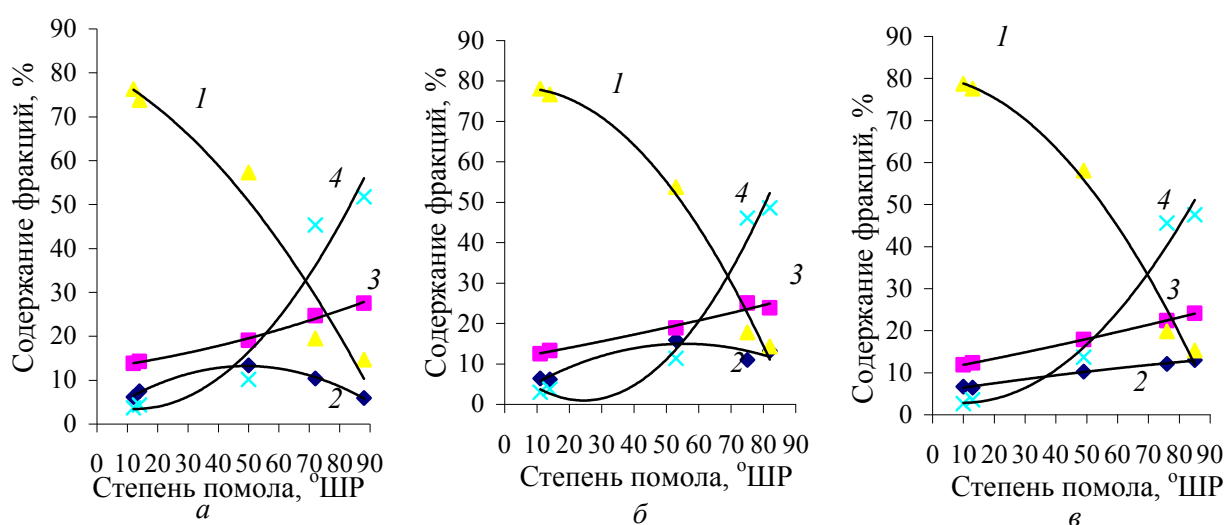


Рис. 1. Зависимости фракционного состава целлюлозных волокон (кривые 1–4) от степени помола (°ШР) и концентрации волокнистой суспензии (C): *a* – $C = 1,0\%$; *б* – $C = 1,5\%$; *в* – $C = 2,0\%$; 1 – крупная фракция; 2 – средняя фракция; 3 – мелкая фракция; 4 – мельштофф

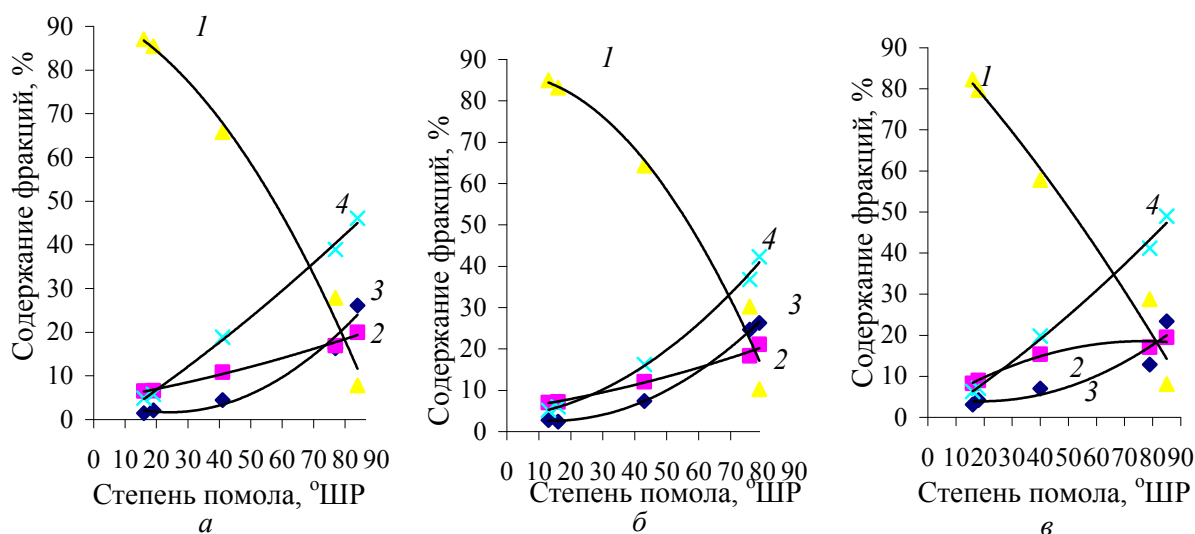


Рис. 2. Зависимости фракционного состава макулатурных волокон (кривые 1–4) от степени помола (°ШР) и концентрации волокнистой суспензии (C): *a* – $C = 1,0\%$; *б* – $C = 1,5\%$; *в* – $C = 2,0\%$; 1 – крупная фракция; 2 – средняя фракция; 3 – мелкая фракция; 4 – мельштофф

Испытания образцов бумаги проводили на комплексе приборов фирмы «Lorentzen & Wettre» (Швеция) путем определения прочности образцов бумаги по ISO 1924-2 (разрывная длина, разрушающее усилие в сухом и во влажном состояниях) и гидрофобности по ГОСТ 12606-82Е (впитываемость при одностороннем смачивании). Кроме

того, по стандартной методике [5] определяли степень удержания волокна в структуре образцов бумаги.

Физико-механические показатели образцов бумаги (70 г/м^2) в зависимости от степени помола и концентрации волокнистой суспензии приведены в таблице.

Таблица

Физико-механические показатели образцов бумаги в зависимости от степени помола и концентрации волокнистой суспензии

Показатель	Степень помола, °ШР			
	30	45	60	75
Целлюлозная суспензия ($C = 1,0\%$)				
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	4,2	6,5	8,4	7,4
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	1,5	2,3	3,0	2,6
Разрывная длина, м	4010	6200	8000	7030
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	19	14	10	12
Степень удержания волокна, %	99	98	99	98
Целлюлозная суспензия ($C = 1,5\%$)				
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	4,4	6,3	8,3	6,7
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	1,6	2,2	2,9	2,4
Разрывная длина, м	4110	6000	7900	6400
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	20	15	12	13
Степень удержания волокна, %	99	99	98	98
Целлюлозная суспензия ($C = 2,0\%$)				
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	4,2	5,8	8,1	6,1
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	1,5	2,1	2,8	2,1
Разрывная длина, м	3930	5540	7700	5770
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	19	17	14	15
Степень удержания волокна, %	98	98	98	98
Макулатурная суспензия ($C = 1,0\%$)				
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	3,5	3,9	3,7	2,8
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	1,2	1,4	1,3	1,0
Разрывная длина, м	3380	3800	3500	2730
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	25	21	17	19
Степень удержания волокна, %	98	98	99	98
Макулатурная суспензия ($C = 1,5\%$)				
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	2,5	3,2	3,3	2,7
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	0,9	1,2	1,2	0,9
Разрывная длина, м	2420	3020	3200	2540
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	24	19	17	16
Степень удержания волокна, %	98	98	99	98
Макулатурная суспензия ($C = 2,0\%$)				
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	2,3	2,8	2,5	2,1
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	0,8	1,0	0,9	0,8
Разрывная длина, м	2230	2640	2400	1990
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	23	21	18	19
Степень удержания волокна, %	97	97	96	96

Из таблицы видно, что гидрофобность и прочность образцов бумаги, изготовленных из целлюлозной суспензии, на 30–40% превышают аналогичные показатели качества по сравнению с макулатурной суспензией. Это можно объяснить повышенным содержанием в макулатурной суспензии мельштоффа и мелковолокнистой фракции. Так, например, при одинаковой степени помола (45°ШР) в целлюлозной суспензии (рис. 1) присутствуют крупная, средняя, мелкая фракции и мельштофф в количестве 50, 15, 20 и 7% соответственно, в то время как в макулатурной суспензии – 55, 10, 5 и 25% соответственно. Получено, что снижение степени помола целлюлозной суспензии от 45 до 30°ШР сопровождается увеличением содержания крупной фракции от 50 до 75% и снижением содержания средней фракции, мелкой фракции и мельштоффа от 15 до 8%, от 20 до 15% и от 7 до 4% соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается при размоле макулатурной суспензии. Отличие состоит в ее фракционном составе; в макулатурной суспензии (45°ШР) присутствуют крупная, средняя, мелкая фракция и мельштофф в количестве 47, 13, 5 и 20% соответственно.

Экспериментальными данными установлено, что повышение степени помола макулатурной суспензии от 45 до 75°ШР приводит к снижению содержания крупной фракции от 55 до 20%, тогда как содержание средней фракции, мелкой фракции и мельштоффа возрастает от 10 до 18%, от 5 до 23% и от 25 до 40% соответственно.

Результаты исследований свидетельствуют о существенном влиянии размола на бумагообразующие свойства целлюлозной и макулатурной суспензии. Из таблицы видно, что увеличение степени помола волокнистой суспензии от 30 до 75°ШР при одновременном повышении ее концентрации от 1,0 до 2,0% приводит сперва к повышению прочности и гидрофобности образцов бумаги на 18% (30–50°ШР), а затем к снижению этих показателей на 6% (50–75°ШР).

Закключение. Таким образом, установлены зависимости влияния условий процесса размола целлюлозной и макулатурной масс на свойства образцов бумаги, проклеенных в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц. Показано, что для повышения качества (гидрофобность и прочность) клееных видов бумаги необходимо увеличивать долю крупной и средней фракции. Это достигается управлением такими основными факторами процесса размола, как концентрация и степень помола.

Литература

1. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 456 с.
2. Черная, Н. В. Технология канифольной проклейки бумаги и картона в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции / Н. В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 67–71.
3. Черная, Н. В. Влияние канифольной проклейки на качество бумаги и картона / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 1. – С. 111–115.
4. Черная, Н. В. Проклеивающие свойства продуктов модификации талловой и живичной канифоли / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2003. – № 2. – С. 88–90.
5. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству: учеб. пособие для ВУЗов / С. Ф. Примаков [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1980. – 168 с.
6. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона: пат. 2820 Респ. Беларусь, МКИ D 21 Н 11/00, 17/62, D 21 Н 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/4 / А. И. Ламоткин [и др.]; заявитель и патентообладатель БГТУ. – Заявл. 22.08.1997; опубл. 31.12.1998.
7. Бумажная масса: пат. 2816 Респ. Беларусь, МКИ D 21 Н 11/00, 17/62, С 09 J 193/04. / А. И. Ламоткин [и др.]; заявитель и патентообладатель БГТУ. – Заявл. 22.08.1997; опубл. 31.12.1998.

С. И. Шпак, ассистент; С. А. Ламоткин, доцент; А. И. Ламоткин, доцент;
Е. Д. Скаковский, доцент ИФОХ НАН Беларуси;
О. А. Гайдукевич, мл. науч. сотрудник ИФОХ НАН Беларуси,
А. А. Котов, науч. сотрудник ГНУ ЦБС НАН Беларуси

ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ХВОИ В РОДУ PINUS

The componental structure of essence of needles of 11 kinds of the pines growing in territory of Central botanical garden of Belarus is investigated.

It is established, that between structures monoterpenes essence of separate kinds it is not observed qualitative distinction, their quantitative structure, structures oxygen-containing is distinguished only and sesquiterpenes differ not only quantitatively, but also is qualitative.

It is shown, that for the analysis of a chemical compound of essence of needles of pines along with chromatographic a method probably use of a method of spectroscopy of a nuclear magnetic resonance ^1H and ^{13}C .

Введение. Эфирные масла у хвойных являются специфичными для древесных растений, и по их составу можно установить принадлежность растения к данному семейству, роду или даже виду [1]. Такая особенность представляет несомненный интерес с биогенетической и таксономической точкам зрения, позволяя устанавливать механизмы биосинтеза компонентов древесины, классифицировать древесные породы и разрабатывать диагностические признаки для их определения. Значительный интерес проявляется к эфирным маслам хвойных пород при разработке санитарно-гигиенического значения лесных насаждений, а также в процессе поиска новых веществ, необходимых для парфюмерии, медицины и т. д.

В тоже время на количество и компонентный состав эфирных масел также существенно влияют климатические условия [2] и загрязнение окружающей среды [3]. По мнению Зауралова, эфирные масла выполняют защитную роль в физиологических процессах, происходящих в растениях в различных стрессовых ситуациях [4].

Леса Республики Беларусь состоят на 59,8% из хвойных [5]; вместе с тем эти хвойные представлены ограниченным числом видов. Естественно здесь произрастают только сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), ель обыкновенная (*Picea abies* (L.) Karst.), можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis* L.) и пихта белая, или европейская (*Abies alba* Mill.) [6].

Ботанические сады располагают разнообразными аборигенными и интродуцированными видами и формами древесно-кустарниковых растений. В Республике Беларусь наиболее богатая коллекция древесно-кустарниковых растений сосредоточена в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси. Род *Pinus* представлен следующими видами: сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), сосна жесткая (*Pinus rigida* Mill.), сосна горная (*Pinus mugo* Turra), сосна желтая горная (*Pinus scopulorum* Lemm.), сосна веймутова (*Pinus strobus* L.), сосна румелийская×сосна веймутова (*Pinus peuce* Gris.×*Pinus strobus* L.), кедровый

стланник (*Pinus pumila* (Pall.) Rgl.), сосна кедровая корейская (*Pinus koraiensis* Sieb et Zucc.), сосна румелийская (*Pinus peuce* Gris.), сосна Муррея (*Pinus murrayana* Balf.), сосна крымская (*Pinus pallasiana* Lamb.) [7].

Цель работы – изучить состав эфирных масел интродуцированных деревьев рода *Pinus* в условиях Беларуси, произрастающих в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси.

Основная часть. Образцы хвои отбирали в сентябре – октябре, когда выход масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [8].

Выделение эфирных масел из хвои проводили методом гидродистилляции. Анализ эфирного масла осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений [9, 10]. Количественное содержание компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков.

Для анализа химического состава эфирных масел хвои сосен наряду с хроматографическим методом использовали метод спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Запись спектров ЯМР проводилась на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H – 80, 100 и 500 МГц соответственно и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц соответственно. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовились растворы эфирных масел определенной концентрации в CDCl_3 (1–10%). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Этот же сигнал использовали для количественного анализа компонентов смеси. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Поскольку релаксант незначительно изменяет химические сдвиги ядер ^{13}C компонентов эфирных масел, для контроля были записаны спектры доступных соединений, присутствующих в этих маслах: α -пинена, 3-карена, β -пинена, β -мирцена, лимонена. Отнесение сигналов проводилось с использованием методик записи спектров с переносом поляризации (DEPT, GATED).

Естественный ареал произрастания выбранных видов сосен представлен в табл. 1 [7].

Как видно из табл. 1, естественный ареал произрастания выбранных деревьев рода *Pinus* охватывает различные континенты и климатические пояса. В Центральном ботаническом саду все эти виды деревьев произрастают в одинаковых климатических и экологических условиях.

В составе эфирных масел идентифицировано 29 компонентов. Основными среди них являются α -пинен, β -пинен, камфен, лимонен, 3-карен, терпинолен, мирцен борнилацетат, кариофиллен. Различия по их содержанию в эфирных маслах колеблется в широких пределах, достигая в некоторых случаях 30%, и относятся к различным фракциям эфирного масла. Так α -пинен, β -пинен, камфен, лимонен, 3-карен, терпинолен, мирцен относятся к монотерпенам, борнилацетат – к кислородсодержащим терпеноидам, кариофиллен – к сесквитерпенам.

Для анализа химического состава эфирных масел хвои сосен наряду с хроматографическим методом использовали метод спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

На рисунке представлены спектры ЯМР ^{13}C эфирного масла сосны веймутовой и жесткой.

Как видно, в спектрах были идентифицированы сигналы основных компонентов α -пинена (I), 3-карена (II), β -пинена (III), β -мирцена (IV), лимонена (V). Анализ интегральных интенсивностей пиков отдельных компонентов показывает, что их количество существенно отличается. Так, для эфирного масла сосны жесткой основными компонентами являются III и IV, а для веймутовой – I, II, III.

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 и выполняемыми ими функциями. В табл. 2 представлен состав фракций эфирных масел следующих сосен: сосна обыкновенная (1), сосна жесткая (2), сосна горная (3), сосна желтая горная (4), сосна веймутова (5), сосна румелийская×сосна веймутова (6), кедровый стланник (7), сосна кедровая корейская (8), сосна румелийская (9), сосна Муррея (10), сосна крымская (11).

Анализ данных табл. 2 показывает, что вклад монотерпеновых, кислородсодержащих и сесквитерпеновых компонентов в анализируемые эфирные масла различен, расхождение между их суммарным содержанием в некоторых случаях составляет 14–43%. Больше всего в составе всех эфирных масел монотерпеновых углеводородов: на их долю приходится 44,3–88,0%, на долю кислородсодержащих производных – 1,3–15,5%, сесквитерпенов – 7,0–44,3%. Наибольшее содержание монотерпенов (88,0%) наблюдается у эфирного масла сосны жесткой, наименьшее – у сосны желтой горной (44,3%).

Таблица 1

География естественного произрастания сосен

Вид сосны	Естественный ареал произрастания
Сосна обыкновенная (<i>Pinus silvestris</i> L.)	Европа, Сибирь
Сосна жесткая (<i>Pinus rigida</i> Mill.)	Восток Северной Америки
Сосна горная (<i>Pinus mugo</i> Turra)	Карпаты, горы Западной Европы
Сосна желтая горная (<i>Pinus scopulorum</i> Lemm.)	Запад Северной Америки
Сосна веймутова (<i>Pinus strobus</i> L.)	Восток Северной Америки
Сосна румелийская×сосна веймутова (<i>Pinus peuce Gris.</i> × <i>Pinus strobus</i> L.)	Собственная гибридизация Ботанического сада
Кедровый стланник (<i>Pinus pumila</i> (Pall.) ш.)	Восточная Сибирь, Дальний Восток, Северо-Восточный Китай, Корея, Япония (Хондо, Хоккайдо)
Сосна кедровая корейская (<i>Pinus koraiensis</i> Sieb. et Zucc.)	Приморье, Япония (Хонсю), Северо-Восточная Корея, Северный Китай
Сосна румелийская (<i>Pinus peuce</i> Gris.)	Горы Балканского полуострова
Сосна Муррея (<i>Pinus murrayana</i> Balf.)	Запад Северной Америки
Сосна крымская (<i>Pinus pallasiana</i> Lamb.)	Крым, Западное Закавказье

Состав фракций эфирных масел, %

Компонент	№ образца										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Трициклен	1,2	0,2	–	0,7	1,0	1,4	1,5	0,6	0,8	0,1	0,4
α -Пинен	57,9	19,5	29,9	41,6	45,2	61,5	25,5	15,7	43,7	5,8	68,2
Камфен	3,6	0,6	10,8	7,9	8,1	18,8	10,0	7,6	10,9	0,6	2,1
Фенхен	0,1	0,1	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Сабинен	0,7	0,1	1,1	0,3	0,3	–	1,3	0,4	0,2	0,6	0,4
β -Пинен	1,9	36,8	16,4	17,8	24,2	9,5	2,0	1,3	26,1	32,6	19,5
Мирцен	3,1	22,9	10,9	8,5	5,3	1,5	3,6	2,8	4,7	12,9	1,8
α -Фелландрен	0,1	0,4	1,0	4,0	2,1	–	0,2	0,1	2,3	0,2	0,1
3-Карен	21,9	0,1	9,9	0,2	5,1	0,5	18,3	18,8	0,1	3,8	0,3
α -Терпинен	0,2	0,1	0,3	1,0	0,1	–	19,1	–	0,1	0,1	0,2
p-Цимол	0,1	0,1	–	9,1	0,3	–	0,2	–	0,1	1,1	0,1
Лимонен	2	17,9	7,4	6,2	2,1	5,4	9,0	26,3	6,4	38,5	3,1
γ -Терпинен	3,5	0,1	0,8	0,2	0,1	–	0,6	0,3	0,1	0,1	1,4
Терпинолен	2,8	0,4	5,0	2,0	1,0	1,2	7,7	25,6	1,5	0,4	1,4
<i>Всего монотерпеноидов</i>	64,0	88,0	55,4	44,3	75,3	75	77,1	68,7	75,8	85,0	51,9
Камфора	0,1	1,5	–	1,8	–	–	–	–	1,9	1,1	–
Борнеол	2,5	1,7	0,6	2,6	–	0,8	2,3	1,0	8,2	1,0	0,6
Терпинен-4-ол	3,3	3,7	4,2	4,8	2,6	–	9,8	3,7	3,6	5,8	3,2
α -Терпинеол	1,0	28,1	2,8	15,0	3,1	1,4	2,1	3,5	12,5	12,6	6,4
Борнилацетат	37,1	2,2	81,8	4,6	21,0	85,2	61,7	81,9	57,4	12,9	11,6
<i>Всего кислородсодержащих соединений</i>	3,7	3,0	15,5	4,5	1,3	12,9	3,1	4,5	2,8	8,0	6,2
Кариофиллен	14,6	18,5	22,7	8,5	–	28,1	16,6	23,4	31,8	2,0	13,4
<i>Всего сесквитерпеноидов</i>	32,3	8,0	29,0	44,3	23,4	12,0	19,7	26,7	21,2	7,0	41,9

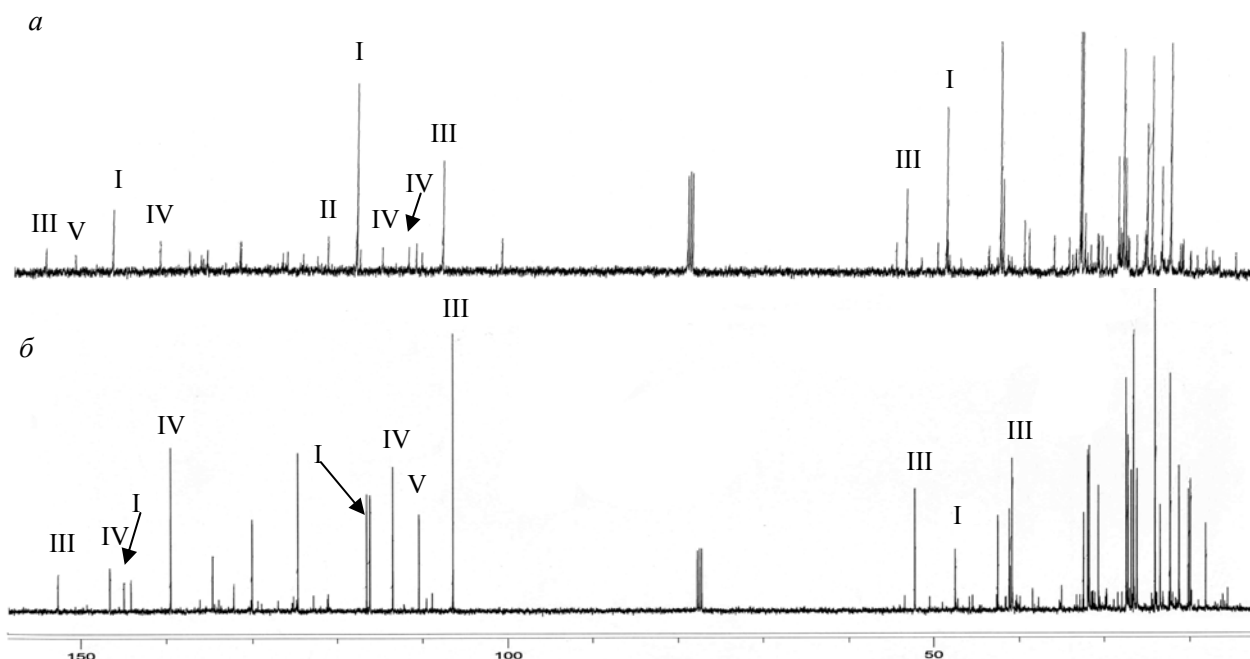


Рисунок. Спектры ЯМР ^{13}C эфирных масел сосны веймутовой (а) и сосны жесткой (б) в CDCl_3 :
I – α -пинен; II – 3-карен; III – β -пинен; IV – мирцен; V – лимонен

В тоже время в эфирном масле хвои сосны желтой горной наблюдается максимальное количество сесквитерпеноидов 44,3%. Кислородсодержащих производных терпеноидов больше всего (15,5%) содержится в эфирном масле сосны горной, меньше всего (1,3%) – в эфирном масле сосны веймутовой.

Внутри фракций эфирного масла также наблюдаются значительные расхождения в содержании отдельных компонентов. Среди монотерпеновых углеводородов оно наиболее значительно в случае α -пинена, β -пинена, камфена, лимонена, 3-карена, терпинолена, мирцена. Так, основным представителем монотерпенов эфирного масла сосны жесткой является β -пинен (36,8% от фракции), сосны кедровой корейской – терпинолен (25,6% от фракции), сосны Муррея – лимонен (38,5% от фракции), остальных видов сосен – α -пинен. Некоторые компоненты, такие как фенхен, сабинен, трициклен, *p*-цимол, γ -терпинен, α -терпинен, присутствуют в некоторых эфирных маслах только в следовых количествах.

В фракции кислородсодержащих производных основным компонентом у шести видов сосен из 11 является борнилацетат, содержание которого составляет 57,4–88,1% от фракции.

Компонентой состав фракции сесквитерпенов наиболее сложен из-за большого количества составляющих и трудности их идентификации. Именно во фракции сесквитерпенов наблюдаются существенные различия компонентного состава, что требует дальнейших исследований.

В табл. 3 представлены для сравнения данные по составу эфирного масла сосны крымской,

произрастающей в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси и на юге Украины (Нижнеднепропетровские пески, г. Цюрупинск [11]).

Таблица 3
Состав эфирного масла хвои сосны крымской

Компонент	Содержание, %	
	ЦБС НАН Беларуси	[11]
α -Пинен	$\frac{35,2}{68,2}$	$\frac{36,7}{55,6}$
Камфен	$\frac{1,1}{2,1}$	$\frac{2,2}{3,3}$
β -Пинен	$\frac{10,1}{19,5}$	$\frac{16,1}{24,4}$
3-карен	$\frac{0,13}{0,3}$	$\frac{5,6}{8,5}$
Лимонен	$\frac{1,6}{3,1}$	$\frac{1,9}{2,9}$
α -Фелландрен	$\frac{0,1}{0,2}$	$\frac{1,3}{2,0}$
Сумма монотерпеновых углеводородов	51,9	66,0
Сумма кислородсодержащих моно- и сесквитерпеновых соединений	48,1	34,0

Примечание. В числителе – содержание в эфирном масле, в знаменателе – в фракции.

Из табл. 3 видно, что в составе эфирного масла сосны крымской, произрастающей в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси, наблюдаем снижение доли фракции монотерпеновых углеводов по сравнению с литературными данными. Подобная тенденция была обнаружена ранее и для сосны обыкновенной, произрастающей в различных экологических условиях [12, 13]. С ухудшением экологической обстановки уменьшается доля монотерпеновых углеводов и увеличивается доля кислородсодержащих монотерпеновых и сесквитерпеновых соединений в составе эфирного масла сосны обыкновенной. В случае с сосной крымской, кроме того, необходимо учитывать и изменение климатических условий. Одновременно наблюдается снижение содержания основных компонентов монотерпеновой фракции, таких как α -пинен, камфен, β -пинен, 3-карен, α -фелландрен. Однако в составе самой фракции наблюдается увеличение содержания α -пинена и уменьшение камфена, β -пинена, 3-карена, α -фелландрена. Данная тенденция характерна и для сосны обыкновенной в условиях техногенного воздействия [12, 13].

Среди изученных видов сосен по составу эфирного масла выделяются гибриды сосна румелийская $\times$ сосна веймутова – бедностью компонентного состава, а также сосна желтая горная – высоким содержанием сесквитерпеноидов и низким монотерпеноидов.

Заключение. Изучен компонентный состав эфирных масел хвои 11 видов сосен, произрастающих на территории Центрального ботанического сада НАН Беларуси.

Установлено, что между составами монотерпенов эфирных масел отдельных видов не наблюдается качественного различия, неодинаков лишь их количественный состав, составы кислородсодержащих и сесквитерпенов отличаются не только количественно, но и качественно.

Состав эфирных масел хвои сосен, произрастающих в условиях естественного ареала и в новых климатических и экологических условиях (ЦБС НАН Беларуси), различен. Отмечена тенденция уменьшения содержания монотерпеновой фракции и увеличения доли кислородсодержащих и сесквитерпенов, причем в составе монотерпенов отмечено увеличение количества α -пинена.

Показано, что для анализа химического состава эфирных масел хвои сосен наряду с хроматографическим методом возможно использование метода спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Литература

1. Чернодубов, А. И. Некоторые особенности эфирного масла сосны обыкновенной / А. И. Чернодубов, Р. Д. Колесникова, Р. И. Дерюжкин // Лесной журнал. – № 5. – 1976. – С. 93–97.
2. Гут, Р. Т. Химический состав монотерпенов как показатель географической изменчивости сосны обыкновенной / Р. Т. Гут, Г. Т. Криницкий. // Лесной журнал. – 1989. – № 3. – С. 85–88.
3. Зависимость химического состава эфирного масла сосны от степени аэротехногенного загрязнения хвойных лесов / С. А. Ламоткин [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 1. – С. 101–107.
4. Зауралов, О. А. О физиологическом значении эфирных масел в растении / О. А. Зауралов // Растительные ресурсы. – 1975. – Т. 11, вып. 2. – С. 289–304.
5. Охрана окружающей среды в Беларуси: статистический сборник / под ред. В. С. Мележа [и др.]. – Минск: М-во статистики и анализа Респ. Беларусь, 2007. – 206 с.
6. Шкутко, Н. В. Хвойные Белоруссии. Эколого-биологические исследования / Н. В. Шкутко. – Минск: Навука і тэхніка, 1991. – 264 с.
7. Древесные растения Центрального ботанического сада АН БССР / Н. З. Бобореко [и др.]; под ред. Н. Д. Нестеровича. – Минск: Наука и техника, 1982. – 293 с.
8. Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.
9. Хроматография. Практическое приложение метода: пер. с англ. / под ред. Э. Хефتمان. – М.: Мир, 1986. – 336 с.
10. Рудаков, Г. А. Химия и технология камфары / Г. А. Рудаков. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 207 с.
11. Акимов Ю. А. Количественное содержание компонентов эфирных масел сосны обыкновенной и сосны крымской в течение вегетации / Ю. А. Акимов, Г. И. Нилов, Л. Н. Лиштванова // Растительные ресурсы. – 1973. – Т. IX, вып. 4. – С. 562–566.
12. Шпак, С. И. Химический состав терпеноидов сосны обыкновенной, произрастающей на территории Беларуси / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 272–277.
13. Сотникова, О. В. Эфирные масла как индикаторы загрязнения среды / О. В. Сотникова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 79–84.

Е. В. Дубоделова, мл. науч. сотрудник; И. А. Хмызов, доцент;
Т. П. Шкирандо, науч. сотрудник; А. А. Сакович, доцент

СОКРАЩЕНИЕ РАСХОДА ТЕПЛА ПРИ ПРОПАРИВАНИИ ЩЕПЫ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

The present researches are directed on research of an opportunity of reduction of the charge of thermal energy on milling wood chips due to use to technologies of a wood pulp of reception of chemical activation of wood and full transition from scarce and expensive wood raw material of unvaluable hardwood. As the activator of wood the cheap, nontoxic reagent with high reactionary ability in relation to wood – a carbamide, and hardwood widely growing in territory of Byelorussia is used. The thermal calculations submitted in article have shown, that at decrease in temperature steaming wood chips on 20°C expenses sharp sated the pair, spent on release 1 t. A wood pulp received on defibrators installation, are reduced to 12%. It is established, that thus quality of wood sheet materials – papers, a cardboard and wood-fiber plates where this fibrous semifinished item is widely applied, remains high enough.

Введение. Проблема эффективного использования тепловых ресурсов в настоящее время становится все более актуальной. Производство перспективных видов волокнистых полуфабрикатов, к которым относятся различные виды древесной массы, связано с высоким уровнем потребления тепловой и электрической энергии. Древесная масса широко используется в композиции массовых видов листовых древесных материалов – древесноволокнистых плит (ДВП), бумаги и картона. Поэтому ее производство можно отнести к наиболее прогрессивной отрасли химической переработки древесины. Более того, при сравнительно низких требованиях к качеству сырья удовлетворяются высокие требования к качеству листовых древесных материалов. Таким образом, производство древесной массы является одним из самых эффективных путей комплексной переработки древесины.

В 2008 г. в г. Шклове планируется запуск производства термомеханической массы (ТММ), которая относится к самым перспективным и массовым видам древесной массы. На настоящее время в Республике Беларусь вырабатывается дефибраторная древесная масса – промежуточный продукт от производства древесноволокнистых плит мокрого способа формования, один из основных компонентов композиции кровельного картона. Эта масса по свойствам и технологии получения близка к ТММ. Производство ТММ требует 2000 кВт·ч/т энергоресурсов, получение дефибраторной древесной массы менее энергоемко – 1000 кВт·ч/т. Анализ состояния проблемы сокращения расхода энергии при производстве древесной массы показывает, что это достигается путем усложнения единичного оборудования и использования одноступенчатого размола щепы. Реализация таких технических решений требует либо полной замены оборудования, либо приобретения дополнительных линий, что в современных условиях для Республики Беларусь неприемлемо.

Основная часть. Одной из наиболее энергоемких технологических операций является размол щепы. При получении древесной массы для произ-

водства ДВП и кровельного картона его проводят на дефибраторных установках, среди которых широкое применение нашли дефибратор Асплунда и мельницы RT-50, RT-70 [1–6]. Основными рабочими органами дефибраторной установки являются пропарочная и размольная камеры. В пропарочной камере за короткий промежуток времени – 1–3 мин осуществляется частичное пластифицирование древесины под воздействием насыщенного пара под давлением 0,8–1,2 МПа и высокой температуры 185–190°C, в размольной камере – частичное разрушение анатомических элементов и их клеточных стенок [2, 3, 6], при этом пропаривание древесной щепы требует тепловой энергии в виде острого насыщенного пара. Следует отметить, что в технологии древесной массы традиционно используют древесину хвойных пород – ели, которая трудно поддается размолу, однако позволяет обеспечить высокие технические свойства волокнистому полуфабрикату, а следовательно, и готовой продукции – древесноволокнистым плитам, бумаге и картону [1]. Выполненные ранее на кафедре химической переработки древесины БГТУ исследования позволили предположить, что сокращение расхода тепловой энергии при получении древесной массы может быть достигнуто за счет полного перехода на мягкое, в большей степени склонное к размолу мягколиственное древесное сырье и использования активирующих добавок перед горячим размолем. Древесина мягколиственных пород дешевле хвойной, кроме того, она широко произрастает на территории Республики Беларусь (ее запасы составляют 33% от общего объема лесных ресурсов) и сравнительно мало используется в химической переработке древесины, так как не позволяет обеспечить требуемые стандартами показатели качества готовой продукции. Активирующие добавки повышают пластичность как хвойной, так и лиственной древесины, разрушают физико-химические и лигнотуговодные связи, делая ее структуру легко разделяемой на отдельные составляющие и повышая ее реакционную способность [7]. При этом в значительной степени повышаются технические свойства древесной массы, в том чис-

ле полученной из лиственных пород древесины (ее способность к набуханию, водоудержанию; склонность ее волокнистых элементов к укорачиванию, фибриллированию; механическая прочность получаемых из массы листовых древесных материалов и др.). При проведении экспериментов были испытаны следующие химические реагенты (в виде водных растворов): серная и уксусная кислоты, карбонат натрия, едкий натр, карбамид и щелок от магний-бисульфитной варки целлюлозы. При этом наилучшие технические свойства древесной массы достигнуты с использованием растворов уксусной кислоты и карбамида. Карбамид дешевле уксусной кислоты и не токсичен, поэтому данный реагент, вводимый в количестве 3% к абсолютно сухой древесине, был принят нами в качестве основной добавки [8].

При проведении исследований в направлении сокращения расхода тепловой энергии снижали температуру пропаривания щепы при повышении доли древесины лиственных пород в композиции. Нижепредставленные расчеты, проведенные по методике [9], показывают значения возможной экономии тепловой энергии при снижении температуры при пропаривании на каждые 10°C в диапазоне 160–190°C. Расчеты были проведены применительно к такому листовому древесному материалу, как кровельный картон в условиях работы картоноделательного цеха СП ОАО «Кровля», где в составе композиции по волокну используют дефибраторную древесную массу.

Уравнение теплового баланса пропарочной камеры применительно к 1 т а. с. дефибраторной древесной массы [9]:

$$Q = G_{\text{п}}(i - c\theta) = G_{\text{сух}}c_{\text{др}}(t_{\text{к}} - t_0) + G_{\text{в}}c_{\text{в}}(t_{\text{к}} - t_0),$$

где $G_{\text{п}}$ – расход пара на изготовление 1 т а. с. массы, кг/т а. с. массы; i – удельная энтальпия пара, кДж/кг ($i = 2730$ кДж/кг); θ – температура конденсата, °C ($\theta = 100^\circ\text{C}$); $G_{\text{сух}}$ – масса абсолютно сухой древесины, кг; $c_{\text{др}}$ – удельная теплоемкость сухой древесины, кДж/(кг·K) ($c_{\text{др}} = 1,34$ кДж/(кг·K)); $t_{\text{к}}$ – температура щепы на выходе из камеры, °C;

t_0 – температура щепы на входе в камеру, °C; $G_{\text{в}}$ – масса воды, кг; $c_{\text{в}}$ – удельная теплоемкость воды, кДж/(кг·K) ($c_{\text{в}} = 4,19$ кДж/(кг·K)).

Расчет материального баланса производства дефибраторной древесной массы показал, что в пропарочную камеру дефибраторов RT-50, RT-70, установленных в картоноделательном цехе, поступает: $G_{\text{сух}} = 1151,4$ а. с. древесины; $G_{\text{в}} = 1126,2$ кг воды.

При этом было зафиксировано, что температура щепы на входе в камеру составляет 18°C ($t_0 = 18^\circ\text{C}$).

Опытным путем при проведении научно-исследовательских работ на СП ОАО «Кровля» установлено, что при работе на композиции щепы, состоящей на 100% из хвойной древесины, температура ее на выходе из пропарочной камеры дефибратора составляет 190°C ($t_{\text{к}} = 190^\circ\text{C}$).

Тогда расход тепла на пропаривание хвойной щепы:

$$Q_{190} = 1151,4 \cdot 1,34(190 - 18) + 1126,2 \cdot 4,19 \times (190 - 18) = 1\,077\,004,5 \text{ кДж (36,7 кг усл. т.)};$$

$$G_{\text{п}} = 1\,077\,004,5 / (2730 - 4,19 \cdot 100) = 466,0 \text{ кг/т а. с. массы.}$$

Композиция щепы, состоящая на 70% из лиственной древесины и на 30% из хвойной древесины, требует 180°C, композиция 85 : 15 – 170°C, 100 : 0 – 160°C. Расчет расхода тепла на пропаривание данных композиций находили по вышеописанной методике. Необходимо отметить, что в условиях работы СП ОАО «Кровля» традиционно используют соотношение 70 : 30.

Результаты проведенных расчетов представлены в сводной таблице. Там же содержатся результаты испытаний кровельного картона на основные физико-механические показатели. В композиции картона была использована активированная карбамидом дефибраторная древесная масса совместно с макулатурой марки МС-13 в соотношении 30 : 70 соответственно.

Таблица

Расход тепла на пропаривание древесной щепы

Соотношение лиственной древесины и хвойной в композиции щепы, %	Температура щепы на выходе из пропарочной камеры дефибратора, °C	Расход тепла на пропарку композиции щепы для изготовления 1 т а. с. в.		Снижение расхода пара, %	Основные показатели картона *
		Расход тепла, кДж кг усл. т	Расход пара, кг		
0 : 100	190	$\frac{1\,077\,004,5}{36,7}$	466,0	0	$\frac{400}{186}$
70 : 30	180	$\frac{1\,014\,387,9}{34,6}$	438,9	5,8	$\frac{310}{151}$
85 : 15	170	$\frac{951\,771,4}{32,5}$	411,8	11,7	$\frac{256}{142}$
100 : 0	160	$\frac{890\,054,0}{30,3}$	385,1	17,3	$\frac{190}{136}$

* В числителе представлена величина разрывного усилия при растяжении образцов кровельного картона, Н; в знаменателе – впитываемость, %.

Из таблицы видно, что снижение температуры пропаривания на каждые 10% в диапазоне 160–190°C за счет увеличения доли листовенной древесины в композиции щепы позволит экономить в среднем 6% пара на 1 т выпускаемой дефибраторной древесной массы. При этом основные показатели качества кровельного картона соответствуют требованиям СТБ 1091 на марку 333. Анализ представленных в таблице результатов расчета показал, что переход от принятой на СП ОАО «Кровля» композиции щепы, где используется 70% древесины листовенных пород и 30% древесины хвойных, на полное исключение хвойных пород позволит снизить расход пара на пропарку в среднем на 12%. При этом качество картона будет достаточно высоким.

Заключение. Проведенные исследования и расчеты показали, что использование древесины листовенных пород, подвергнутой химическому активированию карбамидом (расход 3% к а. с. д.) в процессе горячего размола, с последующей выработкой из нее древесной массы позволяет снизить температуру пропаривания древесной щепы на 20°C. Это приводит к снижению затрат тепловой энергии на размол древесной щепы, выражающемуся в экономии 12% пара на 1 т выпускаемого волокнистого полуфабриката, и не оказывает негативного действия на качество листовых древесных материалов.

Литература

1. Соловьева, Т. В. Волокнистые полуфабрикаты высокого выхода на основе дефибра-

торной массы / Т. В. Соловьева, И. А. Хмызов, Д. В. Куземкин. – Минск: БГТУ, 2004. – 140 с.

2. Ласкеев, П. Х. Производство древесной массы / П. Х. Ласкеев. – М.: Лесная пром-сть, 1967. – 581 с.

3. Ребрин, С. П. Технология древесноволокнистых плит / С. П. Ребрин, Е. Д. Мерсов, В. Г. Евдокимов. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 272 с.

4. Тришин, С. П. Технология древесных плит / С. П. Тришин. – М.: МГУЛ, 2002. – 188 с.

5. Разиньков, Е. М. Производство древесных плит и пластиков / Е. М. Разиньков. – Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 1998. – 224 с.

6. Справочник по древесноволокнистым плитам / В. И. Бирюков [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1981. – 184 с.

7. Соловьева, Т. В. Превращение компонентов лигноуглеводной матрицы в технологии древесноволокнистых плит: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Т. В. Соловьева. – Минск, 1998. – 259 с.

8. Химическое модифицирование древесины в технологии древесной массы / Т. В. Соловьева [и др.] // Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 6–7 дек. 2005 г. / М-во лесного хоз-ва Респ. Беларусь, Гос. комитет по науке и технологиям Респ. Беларусь, Бел. гос. технол. ун-т; редкол.: О. А. Атрошенко, Т. В. Соловьева, С. П. Мохов. – Минск: БГТУ, 2005. – С. 275–277.

9. Производство термомеханической массы: метод. указания к дипломному проектированию / С. С. Пузырев [и др.]. – Л.: ЛТА, 1987. – 30 с.

А. А. Пенкин, ассистент; В. И. Темрук, ген. директор УП «Бумажная фабрика» Гознака;
Т. А. Снопкова, мл. науч. сотрудник; Т. С. Селиверстова, доцент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

Solutions of cationic starches with degree of substitution in the range from 0,035 to 0,047 have been used for modification of ground calcium carbonate filler (chalk). Particle size distribution of modified calk estimated by using the sedimentation method as well as electrokinetic properties (ξ -potential) of chalk and printability of paper have been investigated. A key finding of this research is that the filler modification allow to particle electrokinetic charge exchanging. This opportunity positively affect on chalk retention and printability of paper incorporated therein. A Mill trial of modification of chalk with cationic starch was carried out. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability.

Введение. Карбонатные наполнители являются неотъемлемой частью композиции бумаги для печати, изготавливаемой в нейтральной среде, и используются для обеспечения требуемых печатных свойств бумаги и снижения ее себестоимости.

Степень влияния наполнителя на печатные свойства бумаги определяется его содержанием в бумаге, количественно оцениваемым общепринятым показателем ее зольности, и не является однозначным. Так, например, увеличение содержания наполнителя в бумаге приводит к значительному улучшению ее оптических показателей (белизны, непрозрачности и др.) и в то же время вызывает существенное уменьшение структурно-механических показателей бумаги (разрывной длины, сопротивления излому и др.). В свою очередь, содержание наполнителя, определяемое его удержанием в волокнистой массе в процессе отлива бумажного полотна, во многом зависит от электрокинетических и гранулометрических свойств его суспензии. Известно, что удержание наполнителя протекает по двойственному механизму, состоящему из коллоидно-химической и механической составляющих. При этом электрокинетические свойства наполнителя отвечают за преобладание коллоидно-химического удержания, а гранулометрические характеристики – механического удержания [1]. Следовательно, для повышения общего удержания наполнителя необходимо создать условия, в которых частицы наполнителя будут обладать улучшенными как электрокинетическими, так и гранулометрическими свойствами. Наполнителем с улучшенными электрокинетическими свойствами может быть признан тот, частицы суспензии которого обладают положительным электрокинетическим потенциалом (ξ -потенциалом). Улучшение гранулометрических характеристик наполнителя подразумевает контролируемую агрегацию частиц за счет флокуляции его суспензии. Это позволит не только повысить удержание наполнителя, но и одновременно снизить его негативное влияние на структурно-

механические показатели бумаги за счет снижения его кроющей способности относительно целлюлозных волокон, отвечающих за формирование прочной структуры бумажного листа. Повышенное удержание наполнителя компенсирует некоторое снижение рассеивающей способности его частиц вследствие флокуляции и способствует значительному улучшению оптических показателей бумаги.

Основная часть. Эффективным способом улучшения свойств карбонатного наполнителя и связанного с ним повышения печатных свойств бумаги, как показано нами в работе [2], является модифицирование суспензии наполнителя раствором катионного крахмала.

Целью настоящей работы является исследование электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик суспензий карбонатного наполнителя в виде мела, модифицированного различными катионными крахмалами, и влияния модифицированного наполнителя на свойства бумаги для печати.

В ходе исследований были использованы следующие катионные крахмалы: Hi-Cat C 323 A (степень замещения – 0,035), Amylofax PW (степень замещения – 0,035), Amylofax HS (степень замещения – 0,047).

ξ -Потенциал частиц суспензии мела определен с помощью установки микроэлектрофореза «Zetaphoremeter IV» (Франция). Принцип работы установки основан на измерении электрофоретической подвижности частиц, с использованием которой по уравнению Гельмгольца – Смолуховского рассчитывается величина ξ -потенциала.

Суспензии модифицированного мела приготавливали путем введения рассчитанного количества 1,0%-ного раствора катионного крахмала в суспензии исходного (немодифицированного) мела при постоянном перемешивании. Концентрация суспензий модифицированного мела составляла 15%. После приготовления суспензии выдерживали в течение 60 мин, затем перемешивали и разбавляли бидистиллированной водой до концентрации 0,025%.

В ходе эксперимента изменяли расход катионного крахмала при модифицировании мела от 0 до 2,00 % от а. с. мела и определяли ξ -потенциал его частиц.

На рис. 1 представлены графические зависимости изменения ξ -потенциала частиц мела при его модифицировании от вида и расхода катионного крахмала.

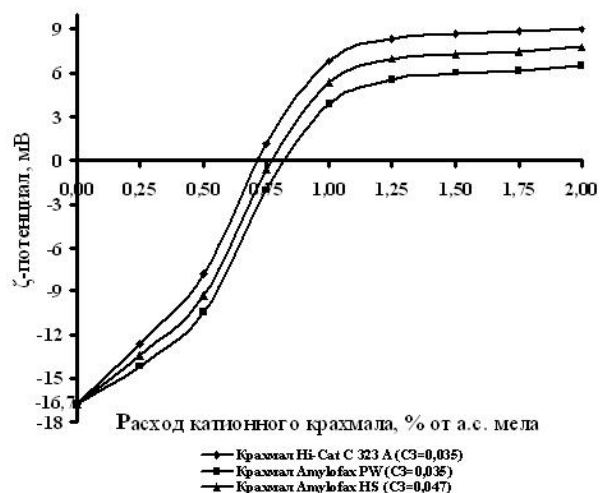


Рис. 1. Изменение ξ -потенциала частиц мела при его модифицировании

Как видно из рис. 1, частицы суспензии немодифицированного мела обладают низким отрицательным значением ξ -потенциала – –6,7 мВ, что можно объяснить следующим образом. При суспендировании карбонатных наполнителей в воде на границе раздела «твердое вещество – жидкость» происходят реакции растворения и гидролиза, анализ уравнений которых показывает, что ξ -потенциал частиц определяют ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} , которые могут свободно перемещаться из раствора к поверхности частиц и создавать двойной электрический слой на поверхности раздела фаз [3]. Кроме того, значительное влияние на величину ξ -потенциала природных карбонатных наполнителей оказывают поглощенные примеси, особенно ионы SiO_3^{2-} и PO_4^{3-} [4]. Таким образом, возможными потенциалоопределяющими ионами для частиц мела являются ионы CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} .

В работе [5] нами было установлено, что ξ -потенциал целлюлозных волокон, наиболее часто используемых в композиции бумаги для печати, составляет от –5,74 до –8,27 мВ. Поэтому наличие отрицательного ξ -потенциала частиц мела препятствует электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженным целлюлозным волокном в процессе отлива бумажного полотна и является причиной низкого удержания немодифицированного наполнителя в структуре бумаги.

Анализ хода кривых, представленных на рис. 1, показывает, что модифицирование суспензии мела катионным крахмалом, независимо от его вида, способствует перезарядке частиц наполнителя в интервале расходов крахмала от 0,50 до 1,00% от а. с. мела. Такое изменение электрокинетических свойств мела, на наш взгляд, благоприятно отразится на повышении его удержания в структуре бумаги за счет интенсивного электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным целлюлозным волокном. Увеличение расхода катионного крахмала до 2,00% способствует дальнейшему незначительному увеличению ξ -потенциала обоих наполнителей и может рассматриваться как нецелесообразное по экономическим соображениям.

Увеличение степени замещения катионных крахмалов одного сырьевого источника («Amylofax») с 0,035 до 0,047 способствует более интенсивному увеличению ξ -потенциала частиц мела. Это можно объяснить увеличением адсорбции катионного крахмала с повышением степени его замещения на отрицательно заряженных частицах мела вследствие электростатического притяжения. Катионные крахмалы, обладающие одинаковой степенью замещения, –Hi-Cat C 323 A и Amylofax PW – оказывают неравнозначное влияние на ξ -потенциал частиц суспензии мела. Вероятно, это связано с морфологическими особенностями сырьевого источника получения самих катионных крахмалов, в первую очередь с различным соотношением амилоза / амилопектин исходных крахмалов, поскольку известно [6], что оно наряду со степенью замещения является определяющим фактором адсорбции катионного крахмала, вызывающей последующее изменение электрокинетических свойств мела. Поскольку использование крахмала Hi-Cat C 323 A вызывает наибольшее увеличение ξ -потенциала частиц мела, его следует признать наиболее эффективным из использованных нами модификатором электрокинетических свойств наполнителя.

Результаты проведенных исследований по оценке однородности электрокинетических свойств суспензии мела при средних значениях, показанных на рис. 1, для наиболее характерной области их изменения представлены на рис. 2, 3. В качестве модификатора мела использован катионный крахмал Hi-Cat C 323 A.

Как видно из представленных на рис. 2 данных, суспензия мела содержит частицы, обладающие ξ -потенциалом, противоположным по знаку его среднему значению. Более того, он имеет широкое распределение значений ξ -потенциала частиц, при этом разница их максимального и минимального значений в абсолютном выражении составляет 68,6 мВ. Все это позволяет характеризовать мел как электрокинетически неоднородный и обуславливает его неоднозначное поведение в коллоидно-химическом взаимодействии с целлюлозным волокном.

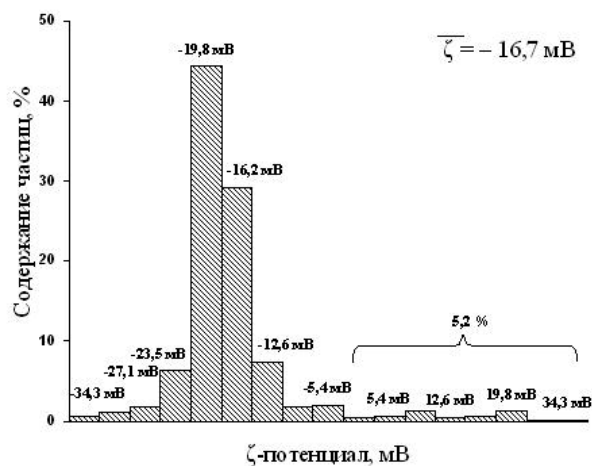
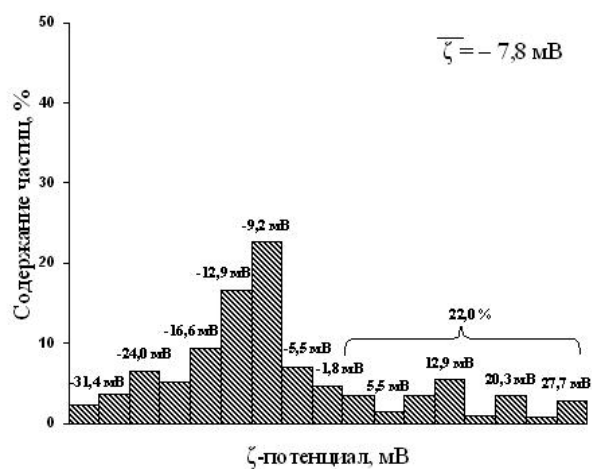
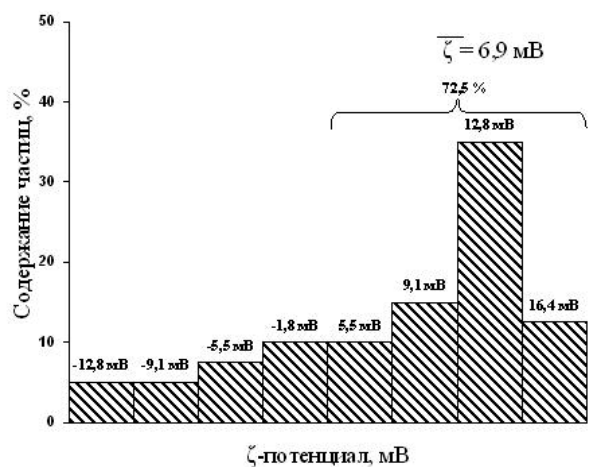


Рис. 2. Распределение ζ -потенциала частиц мела



a



б

Рис. 3. Распределение ζ -потенциала частиц модифицированного мела при расходе катионного крахмала:
a – 0,50%; *б* – 1,00%

Из рис. 3 видно, что модифицирование мела вызывает значительное увеличение содержания

его частиц, обладающих положительными значениями ζ -потенциала, при этом повышение расхода катионного крахмала до 1,00% способствует увеличению их содержания с 5,2 до 72,5% и практически полностью исключает наличие сильно отрицательных частиц с ζ -потенциалом от $-34,3$ до $-12,8$ мВ, присутствующих в исходном меле в подавляющем количестве – до 91%.

Анализ диаграмм распределения ζ -потенциала частиц модифицированного мела показывает более чем двукратное уменьшение абсолютной разницы между максимальным и минимальным значениями ζ -потенциала их частиц – с 68,6 до 29,2 мВ, что свидетельствует о значительном повышении однородности электрокинетических свойств суспензии мела за счет его модифицирования катионным крахмалом.

Гранулометрические характеристики суспензий мела определены седиментационным методом, который позволяет найти не действительные размеры частиц, а их эффективные радиусы, рассчитанные по формуле Стокса для осаждения частиц в гравитационном поле. Найдены предельный (минимальный) r_{np} , наивероятнейший, отвечающий максимальному значению функции распределения F , r_n и максимальный r_m радиусы частиц, а также радиусы частиц с массовым содержанием в суспензии 25, 50, 75% – $r_{25\%}$, $r_{50\%}$, $r_{75\%}$ соответственно.

На рис. 4 представлены дифференциальные кривые распределения частиц мела в исходном и модифицированном виде при концентрации суспензии при модифицировании 15%, расходе катионного крахмала 1%. На осях: абсцисс – радиус частиц, ординат – значение функции распределения F .

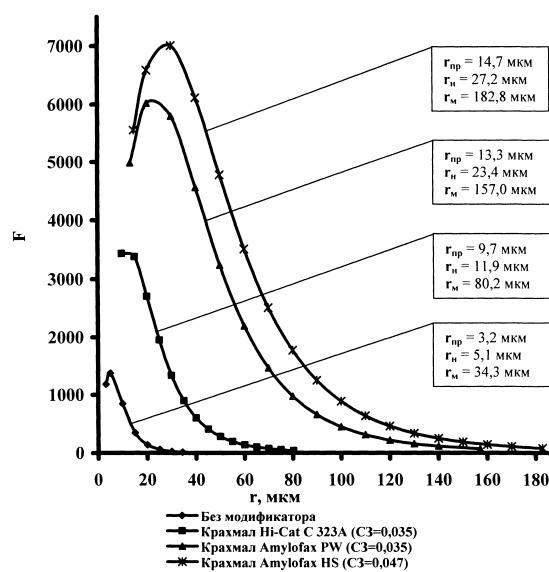


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц мела в исходном и модифицированном виде

Как видно из рис. 4, модифицирование мела вызывает значительное увеличение гранулометрических характеристик его суспензий. При этом размер частиц суспензии мела, модифицированного крахмалом Hi-Cat C 323 A, приблизительно в 2 раза меньше размера частиц, образованных при использовании крахмалов серии «Amylofax», что является предпочтительным, поскольку излишне увеличенный размер частиц наполнителя может стать причиной макронеоднородностей в структуре бумаги и вызванного этим ухудшения ее печатных свойств [7].

В табл. 1 представлены гранулометрические характеристики суспензии мела, модифицированного катионными крахмалами различной

степени замещения, но одного сырьевого источника. Как видно из табл. 1, независимо от концентрации суспензии мела с увеличением степени замещения крахмала наблюдается увеличение его гранулометрических характеристик, что можно объяснить увеличением адсорбции катионного крахмала с повышением степени его замещения на отрицательно заряженных частицах мела вследствие электростатического притяжения. Таким образом, регулируемое увеличение гранулометрических характеристик мела за счет подбора вида катионного крахмала и условий его модифицирования позволит увеличить удержание наполнителя в бумаге и улучшить ее печатные свойства.

Таблица 1

Гранулометрические характеристики суспензии мела, модифицированного катионными крахмалами различной степени замещения

Степень замещения крахмала	Расход крахмала, %	Гранулометрические характеристики					
		$r_{\text{пр}}$, мкм	$r_{\text{н}}$, мкм	$r_{\text{м}}$, мкм	$r_{25\%}$, мкм	$r_{50\%}$, мкм	$r_{75\%}$, мкм
Концентрация суспензии мела при модифицировании – 5%							
–	–	3,2	5,1	34,3	6,1	8,0	12,5
0,035	0,5	17,9	24,3	163,3	28,8	41,0	60,0
	1,0	12,7	22,5	150,9	24,0	35,7	53,4
	2,0	9,1	20,7	139,1	20,7	31,8	48,1
0,047	0,5	19,3	27,8	186,7	32,1	46,2	68,0
	1,0	14,1	25,7	172,9	27,3	40,6	60,8
	2,0	10,2	23,2	156,2	23,2	35,6	54,0
Концентрация суспензии мела при модифицировании – 15%							
–	–	3,2	5,1	34,3	6,1	8,0	12,5
0,035	0,5	18,2	25,6	172,2	29,8	42,8	62,9
	1,0	13,3	23,4	157,0	25,1	37,2	55,6
	2,0	10,3	21,5	144,3	21,9	33,3	50,2
0,047	0,5	20,2	29,1	192,3	33,6	48,3	71,1
	1,0	14,7	27,2	182,8	28,7	42,9	64,4
	2,0	11,8	24,5	164,5	25,0	38,0	57,3

Таблица 2

Результаты опытно-промышленных испытаний по модифицированию мела различными катионными крахмалами

Показатель	Варианты наполнителя			
	Контрольный	Опытный № 1	Опытный № 2	Опытный № 3
Белизна, %	80,6	81,7	80,8	81,0
Непрозрачность, %	90,0	91,4	90,3	90,6
Разрывная длина, км				
в машинном направлении	5,6	6,2	5,9	5,9
в поперечном направлении	2,9	3,2	3,1	3,0
Соппротивление излому, ч. д. п.	241	321	265	260
Соппротивление раздиранию, мН	470	520	460	440
Степень проклейки, мм	2,0	2,0	2,0	2,0
Линейная деформация, %	2,8	2,7	2,8	2,8
Зольность, %	7,0	8,6	7,8	8,5
Удержание мела, %	70,5	82,3	79,5	81,5

Опытно-промышленные испытания по модифицированию мела различными катионными крахмалами проведены в производственных условиях ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси применительно к бумаге для печати массой $1 \text{ м}^2 (80 \pm 3) \text{ г}$. Изготовление бумаги по контрольному варианту включало использование мела в немодифицированном виде. Изготовление бумаги по опытным вариантам № 1, 2, 3 включало использование мела, модифицированного катионными крахмалами Hi-Cat C 323 A, Amylofax PW, Amylofax HS соответственно. Расход всех катионных крахмалов составил 1% от а. с. мела.

Как видно из табл. 2, наиболее эффективным модификатором мела из использованных нами является крахмал Hi-Cat C 323 A, который способствует увеличению удержания мела на 11,8%, зольности бумаги на 1,6%, белизны и непрозрачности бумаги на 1,1 и 1,4% соответственно, а также повышению сопротивления излому с 241 до 321, сопротивления раздиранию с 470 до 520 мН и разрывной длины с 5,6 до 6,2 км. Модифицирование мела крахмалами «Amylofax» хотя и приводит к увеличению зольности бумаги, но не вызывает связанного с этим улучшения ее оптических показателей. Это подтверждает высказанное ранее предположение о негативном влиянии чрезмерно увеличенного размера частиц наполнителя на оптические показатели бумаги.

Заключение. Модифицирование карбонатного наполнителя в виде мела растворами различных катионных крахмалов приводит к существенному улучшению его электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик, выраженному в перезарядке частиц суспензии наполнителя и контролируемом увеличении их размера. Это способствует повышению удержания наполнителя в структуре бумаги, увеличению ее зольности, белизны и непрозрачности при одновременном улучшении структурно-механи-

ческих показателей. Степень положительного влияния модифицированного наполнителя на свойства бумаги зависит от свойств используемого катионного крахмала и условий проведения процесса модифицирования наполнителя.

Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.
2. Опытно-промышленные испытания составов для наполнения бумаги на основе модифицированного карбонатного наполнителя / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 262–264.
3. The influence of Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} and La^{3+} on the ξ potential and the yield stress of calcite dispersions / R. Nystrom [et al.] // Journal of colloid and interface Science. – 2001. – Vol. 242. – P. 259–263.
4. Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking / Houbin Li [et al.] // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 242. – P. 1–8.
5. Использование мраморного кальцита в качестве наполнителя в производстве бумаги для печати / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 265–267.
6. Cationic starches of high degree of functionalization: 12. Modification of cellulose fibers toward high filler technology in papermaking / S. Bratskaya [et al.] // Industrial and engineering chemistry research. – 2006. – Vol. 45, № 22. – P. 7374–7379.
7. Смолин, А. С. Макроструктура бумаги – измерение, формирование влияние / А. С. Смолин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 7–8. – С. 26–28.

ВЛИЯНИЕ МРАМОРНОГО КАЛЬЦИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОННЫМ КРАХМАЛОМ, НА ПЕЧАТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ

Modification of calcium carbonate filler (marble) with solutions of cationic starches with degree of substitution 0,035–0,047 was carried out. Particle size distribution of modified filler estimated by using the sedimentation method as well as electrokinetic properties (ξ -potential) of filler and printability of paper have been investigated. A key finding of this research is that the filler modification allow to increasing ξ -potential of its particle from +4,8 to +12,7 mV. This opportunity positively affect on filler retention and printability of paper incorporated therein. A Mill trial of modification of marble filler with cationic starch in production of printing grade of paper with 80 g/m² on fourdriner paper machine was carried out. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability.

Введение. Потребление карбонатных наполнителей для бумаги, согласно данным Комиссии Европейского экономического сообщества за 2006 г. [1], составляет 57% от общего объема наполнителей, используемых мировой бумажной промышленностью, причем более 2/3 от этого количества приходится на долю природных карбонатных наполнителей. Доминирующее положение карбонатных наполнителей, и в частности природных, в первую очередь связано с переходом производства бумаги от кислого к нейтральному и слабощелочному способам изготовления, которые позволяют использовать разлагающийся в кислой среде карбонат кальция [2], а также обусловлено рядом факторов, таких как придание бумаге улучшенных печатных свойств, белизны и непрозрачности по сравнению с каолином и тальком при значительно меньших затратах [3].

Существуют три разновидности горных пород, используемых в качестве исходного сырья в производстве природных карбонатных наполнителей: мел, известняк, мрамор [4]. Предприятия бумажной промышленности Республики Беларусь, выпускающие печатные виды бумаги, используют, как правило, карбонатные наполнители в виде мела. Однако применение мела имеет определенные ограничения в производстве высококачественных бумаг без оптического отбеливателя, связанные, в первую очередь, с его низкой белизной – 79–81%. Поэтому в производстве таких бумаг перспектива использования карбонатного наполнителя в виде мраморного кальцита, обладающего высокой белизной – до 97% и хорошими цветовыми характеристиками, приобретает высокую значимость.

Введение мраморного кальцита, как и любого другого наполнителя, в композицию бумаги, несмотря на положительное влияние на ее оптические показатели, имеет существенный недостаток, выраженный в заметном снижении механической прочности бумаги и степени ее проклейки. Кроме этого стоимость мраморного кальцита, отличающегося высокой дисперсностью, более чем в два раза выше, чем у исполь-

зуемого мела, но все-таки значительно ниже стоимости целлюлозы. Поэтому достижение высокого удержания мраморного кальцита в композиции бумаги является актуальной задачей его использования, решение которой позволит одновременно повысить положительное влияние мраморного кальцита на печатные свойства бумаги и снизить ее себестоимость.

Одним из эффективных способов устранения указанных недостатков, как показано нами ранее в работе [5], является модифицирование наполнителя путем предварительной обработки его суспензий растворами катионного крахмала, что вызывает улучшение электрокинетических и гранулометрических свойств наполнителя и тем самым способствует повышению печатных свойств бумаги.

Основная часть. Цель работы – повышение печатных свойств бумаги за счет модифицирования наполнителя в виде мраморного кальцита растворами катионных крахмалов.

Для достижения поставленной цели были исследованы электрокинетические и гранулометрические свойства суспензий модифицированного мраморного кальцита, проведена апробация технологии модифицирования кальцита в производственных условиях ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси.

При использовании карбонатных наполнителей коллоидно-химические явления, наблюдаемые в такой сложной гетерогенной системе, как бумажная масса, оказывают существенное влияние на протекание всех процессов при отливе бумажного полотна в мокрой части БДМ [6]. Так, удержание карбонатных наполнителей в бумаге в значительной степени обусловлено коллоидным взаимодействием частиц наполнителя с поверхностью целлюлозных волокон [7]. Интенсивность такого взаимодействия определяется электрокинетическими свойствами частиц, участвующих в нем, прежде всего знаком и величиной электрокинетического потенциала (ξ -потенциала). Наличие разноименных значений ξ -потенциала целлюлозных волокон и частиц наполнителя способствует их электроста-

тическому взаимодействию с фиксацией последних в структуре бумажного полотна, приводящей к значительному повышению удержания наполнителя в бумаге [8].

Для определения ξ -потенциала частиц суспензии мраморного кальцита была использована установка микроэлектрофореза «Zetaphometer IV» (Франция). Принцип работы установки основан на измерении электрофоретической подвижности частиц, с использованием которой по уравнению Гельмгольца – Смолуховского рассчитывается величина ξ -потенциала.

Суспензии модифицированного кальцита приготавливали путем введения рассчитанного количества 1,0%-ного раствора катионного крахмала в суспензии исходного (немодифицированного) кальцита при постоянном перемешивании. Концентрация суспензий модифицированного кальцита составляла 15,0%. После приготовления суспензии выдерживали в течение 60 мин, затем перемешивали и разбавляли бидистиллированной водой до концентрации 0,025%. В ходе эксперимента изменяли расход катионного крахмала при модифицировании кальцита от 0 до 2,00% от а. с. кальцита и определяли ξ -потенциал его частиц.

На рис. 1 представлены графические зависимости изменения ξ -потенциала частиц мраморного кальцита при его модифицировании от вида и расхода катионного крахмала.

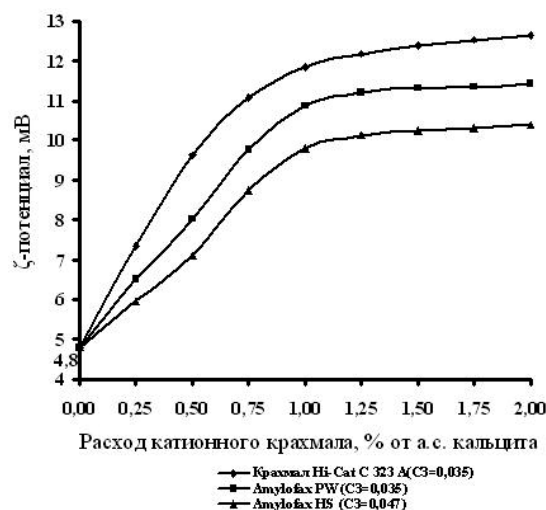


Рис. 1. Изменение ξ -потенциала частиц мраморного кальцита при его модифицировании

Из рис. 1 видно, что модифицирование суспензии мраморного кальцита способствует значительному повышению положительного ξ -потенциала его частиц, что, на наш взгляд, благоприятно отразится на повышении удержания кальцита в структуре бумаги за счет более интенсивного электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным целлюлозным волокном. Анализ хода кривых показыва-

ет, что наиболее интенсивное увеличение ξ -потенциала частиц кальцита наблюдается при расходе катионного крахмала до 1,00%. Дальнейшее увеличение его расхода до 2,00% способствует незначительному увеличению ξ -потенциала частиц кальцита и может рассматриваться как нецелесообразное по экономическим соображениям.

Увеличение степени замещения катионных крахмалов одного сырьевого источника («Amylofax») с 0,035 до 0,047 моль/моль вызывает менее интенсивное увеличение ξ -потенциала частиц кальцита. Это можно объяснить затруднением адсорбции катионного крахмала с увеличением степени его замещения на положительно заряженных частицах кальцита вследствие электростатического отталкивания.

Катионные крахмалы, обладающие одинаковой степенью замещения (0,035), – Hi-Cat C 323 A и Amylofax PW – оказывают неравнозначное влияние на ξ -потенциал частиц обоих карбонатных наполнителей. Вероятно, это связано с морфологическими особенностями сырьевого источника получения самих катионных крахмалов, в первую очередь с различным соотношением амилоза / амилопектин исходных крахмалов, поскольку известно [9], что оно наряду со степенью замещения является важным фактором адсорбции катионного крахмала, вызывающей последующее изменение электрокинетических свойств мраморного кальцита. Поскольку использование крахмала Hi-Cat C 323 A вызывает наибольшее увеличение ξ -потенциала частиц мраморного кальцита, его следует признать наиболее эффективным из использованных нами модификатором электрокинетических свойств наполнителя.

На рис. 2, 3 представлены диаграммы распределения значений ξ -потенциала частиц мраморного кальцита в исходном и модифицированном катионным крахмалом Hi-Cat C 323 A виде соответственно.

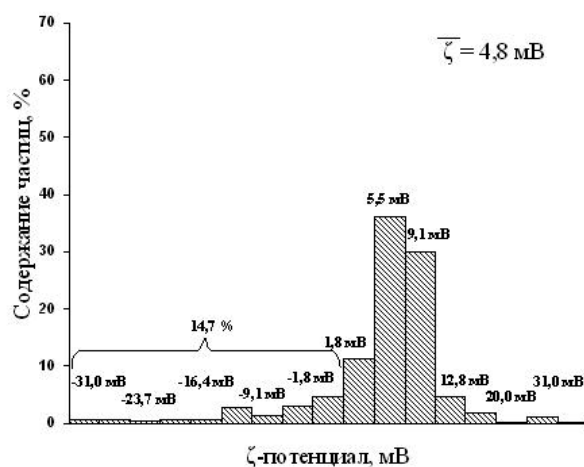


Рис. 2. Распределение ξ -потенциала частиц мраморного кальцита

Как видно из представленных на рис. 2 данных, мраморный кальцит содержит частицы, обладающие ξ -потенциалом, противоположным по знаку его среднему значению. Более того, он имеет широкое распределение значений ξ -потенциала частиц, при этом разница их максимального и минимального значений в абсолютном выражении составляет 62,0 мВ.

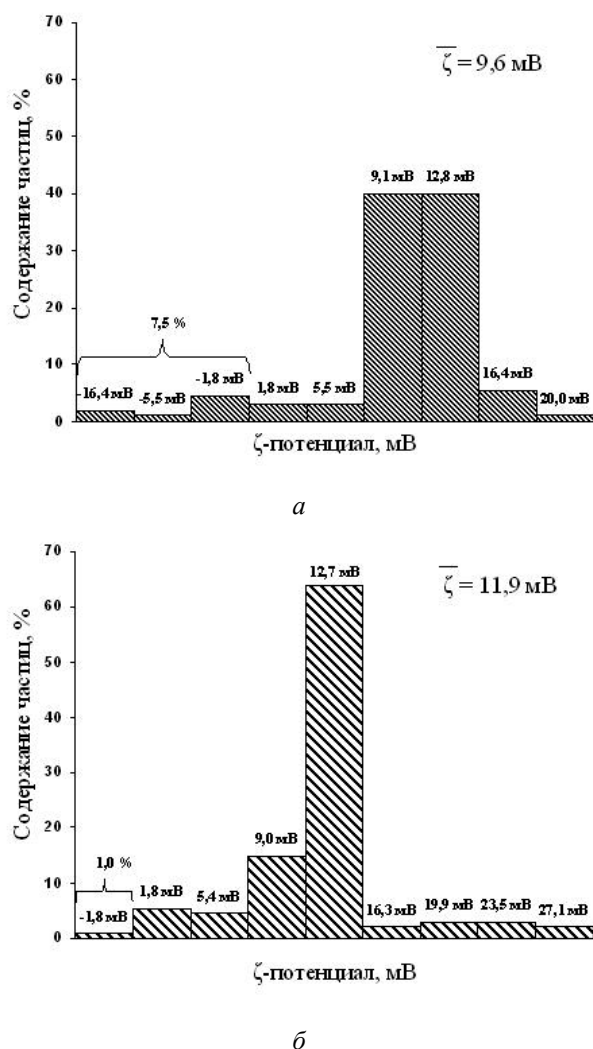


Рис. 3. Распределение ξ -потенциала частиц модифицированного мраморного кальцита при расходе катионного крахмала: а – 0,50%; б – 1,00%

Все это позволяет характеризовать мраморный кальцит как электрокинетически неоднородный и обуславливает его неоднозначное поведение в коллоидно-химическом взаимодействии с целлюлозным волокном.

Как видно из рис. 3, модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом значительно сокращает содержание в нем отрицательно заряженных частиц. Так, повышение расхода катионного крахмала до 1,00% способствует уменьшению их содержания с 14,7 до 1,0%. При этом наблюдается не толь-

ко практически полное исключение сильноотрицательных частиц с ξ -потенциалом от $-31,0$ до $-9,1$ мВ, но и повышение ξ -потенциала положительно заряженных частиц.

Анализ диаграмм распределения ξ -потенциала частиц модифицированного кальцита показывает более чем двукратное уменьшение абсолютной разницы между максимальным и минимальным значениями ξ -потенциала их частиц с 62,0 до 28,9 мВ, что свидетельствует о значительном повышении однородности электрокинетических свойств кальцита за счет его модифицирования.

Гранулометрические характеристики наполнителя, оказывающие значительное влияние как на удержание наполнителя в структуре бумаги, так и на показатели ее качества, определены седиментационным методом, который позволяет узнать не действительные размеры частиц, а их эффективные радиусы, рассчитанные по формуле Стокса для осаждения частиц в гравитационном поле. Найдены предельный (минимальный) – $r_{пр}$, наивероятнейший, отвечающий максимальному значению функции распределения F , – r_n и максимальный – r_m радиусы частиц, а также радиусы частиц с массовым содержанием в суспензии 25, 50, 75% – $r_{25\%}$, $r_{50\%}$, $r_{75\%}$ соответственно.

На рис. 4 представлены дифференциальные кривые распределения частиц мраморного кальцита в исходном и модифицированном виде при концентрации суспензии при модифицировании 15%, расходе катионного крахмала 1%. На осях: абсцисс – радиус частиц, ординат – значение функции распределения F .

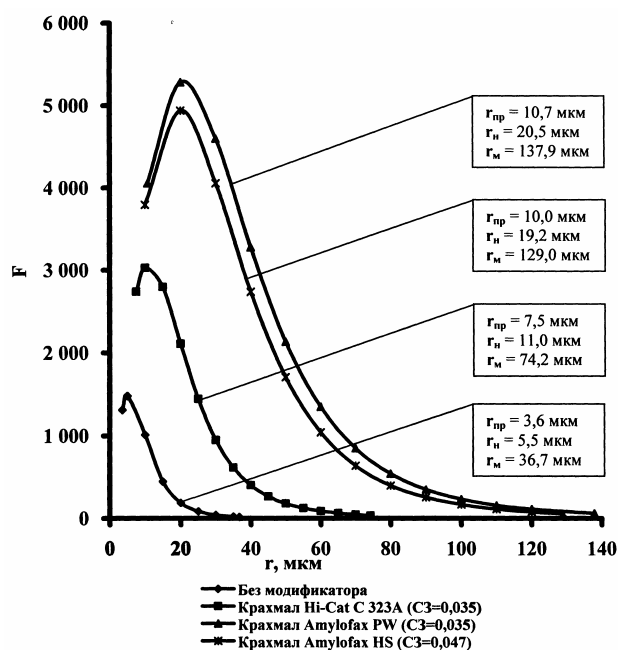


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц мраморного кальцита в исходном и модифицированном виде

Как видно из рис. 4, модифицирование мраморного кальцита вызывает значительное увеличение гранулометрических характеристик его суспензий. При этом размер частиц суспензии кальцита, модифицированного крахмалом Hi-Cat C 323 A, приблизительно в 2 раза меньше размера частиц, образованных при использовании крахмалов серии «Amylofax», что является предпочтительным, поскольку излишне увеличенный размер частиц наполнителя может стать причиной макронеоднородностей в структуре бумаги и вызванного этим ухудшения ее печатных свойств [10].

В табл. 1 представлены гранулометрические характеристики суспензии мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом Hi-Cat C 323 A при различных расходах и концентрации суспензии.

Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации суспензии кальцита при модифицировании наблюдается увеличение радиуса его частиц. Это объясняется тем, что если макромолекула полиэлектrolита, в данном случае – катионного крахмала, адсорбирована на одной частице, то вероятность адсорбции ее другой частью на второй частице дисперсной фазы тем больше, чем больше доля свободной поверхности, определяемая концентрацией частиц в системе [11]. Установлено, что независимо от концентрации суспензии кальцита увеличение расхода катионного крахмала при его модифицировании более 4,0%, вызывает уменьшение гранулометрических характеристик суспензии кальцита. Вероятно, что при расходе, большем 4,0%, происходит перена-

сыщение поверхности его частиц модифицирующим агентом, что затрудняет реализацию мостикового механизма флокуляции, поскольку известно, что он наиболее эффективен при 50%-ном покрытии площади дисперсной фазы адсорбированным полимером [12].

В табл. 2 представлены гранулометрические характеристики суспензии мраморного кальцита, модифицированного катионными крахмалами различной степени замещения (0,035 и 0,045), но одного сырьевого источника.

Как видно из табл. 2, независимо от концентрации суспензии кальцита с увеличением степени замещения крахмала наблюдается менее интенсивное увеличение его гранулометрических характеристик, что можно объяснить затруднением адсорбции катионного крахмала с увеличением степени его замещения на положительно заряженных частицах кальцита вследствие электростатического отталкивания.

Таким образом, регулируемое увеличение гранулометрических характеристик мраморного кальцита за счет подбора вида катионного крахмала и условий его модифицирования позволит увеличить удержание наполнителя в бумаге и улучшить ее печатные свойства.

Опытно-промышленные испытания по модифицированию мраморного кальцита катионным крахмалом марки Hi-Cat C 323 A были проведены в производственных условиях ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси при изготовлении бумаги для печати массой 1 м² (80 ± 3) г. Расход катионного крахмала составил 1,0% от а. с. кальцита.

Таблица 1

**Гранулометрические характеристики
суспензии мраморного кальцита, модифицированного
при различной концентрации и расходах катионного крахмала**

Расход крахмала, %	Гранулометрические характеристики					
	r_{np} , мкм	r_{H_2} , мкм	r_M , мкм	$r_{25\%}$, мкм	$r_{50\%}$, мкм	$r_{75\%}$, мкм
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 5%						
–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,5	6,4	7,7	51,8	9,6	13,5	19,5
1,0	6,9	9,2	62,0	11,0	15,6	22,9
2,0	7,5	10,7	72,1	12,4	17,9	26,3
4,0	7,9	11,8	79,0	13,4	19,4	28,6
5,0	6,6	8,9	59,9	10,6	15,1	22,1
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 15%						
–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,5	6,9	8,7	58,6	10,7	15,0	21,9
1,0	7,5	11,0	74,2	12,7	18,0	26,3
2,0	8,0	13,3	89,4	14,6	21,4	31,9
4,0	8,4	14,4	97,0	15,6	23,1	34,5
5,0	7,0	10,2	68,4	11,7	16,9	24,9

В табл. 3 представлены результаты испытаний печатных свойств опытно-промышленных образцов бумаги, изготовленных с использованием в качестве наполнителя мраморного кальцита в исходном и модифицированном виде.

Показатели оптической плотности оттиска, воспроизведения шрифтов, выделяющей способности образцов бумаги определены путем анализа оттиска, нанесенного на них офсетным способом

печати с помощью специальной печатной формы. Выделяющая способность и воспроизведение шрифтов характеризуют минимальную воспроизводимую бумагой при печати толщину безразрывной линии и размер шрифта соответственно. При этом использована различная гарнитура шрифта в порядке его усложнения: «Arial» – простой шрифт без засечек, «Times» – с засечками, «Script» – наклонный, относящийся к арт-шрифтам.

Таблица 2

Гранулометрические характеристики суспензии мраморного кальцита, модифицированного катионными крахмалами различной степени замещения

Степень замещения крахмала	Расход крахмала, %	Гранулометрические характеристики					
		$r_{пр}$, мкм	$r_{н}$, мкм	$r_{м}$, мкм	$r_{25\%}$, мкм	$r_{50\%}$, мкм	$r_{75\%}$, мкм
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 5%							
–	–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,035	0,5	13,5	22,4	150,7	24,5	36,1	53,7
	1,0	10,3	18,7	125,7	19,8	29,6	44,3
	2,0	8,4	17,0	114,1	17,5	26,4	39,8
0,047	0,5	13,1	21,8	146,4	23,8	35,1	52,2
	1,0	9,1	18,5	124,6	19,0	28,9	43,5
	2,0	6,5	16,5	110,7	16,1	25,0	38,1
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 15%							
–	–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,035	0,5	14,4	23,0	154,4	25,5	37,3	55,4
	1,0	10,7	20,5	137,9	21,4	32,2	48,4
	2,0	8,8	19,0	127,8	19,2	29,4	44,4
0,047	0,5	14,0	22,3	149,8	24,7	36,2	53,7
	1,0	10,0	19,2	129,0	20,0	30,1	45,3
	2,0	7,4	17,2	115,4	17,1	26,3	39,8

Таблица 3

Печатные свойства опытно-промышленных образцов бумаги *

Показатель		Немодифицированный кальцит	Модифицированный кальцит
Белизна, %		81,0	85,0
Оптическая плотность оттиска, Б		1,27	1,43
Разрешающая способность, мкм		58	51
Выделяющая способность, мкм	Позитив	10	10
	Негатив	27	20
Воспроизведение шрифтов, пт	Позитив	Arial	0,8
		Times	0,9
		Script	1,2
	Негатив	Arial	1,0
		Times	1,1
		Script	1,3

* Печатные свойства опытно-промышленных образцов бумаги исследованы совместно с ас. О. А. Новосельской.

Как видно из табл. 3, модифицирование мраморного кальцита приводит к существенному улучшению всех представленных показателей, характеризующих печатные свойства бумаги, особенно сильно это проявляется в увеличении ее белизны – с 81,0 до 85,0% и оптической плотности оттиска – с 1,27 до 1,43 Б.

Заключение. Результаты исследований электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик суспензий мраморного кальцита показывают, что его модифицирование раствором катионного крахмала приводит к значительному повышению ξ -потенциала его частиц и более чем двукратному увеличению их радиуса. Присутствие таких укрупненных, положительно заряженных частиц наполнителя в бумажной массе, как показали результаты проведенных опытно-промышленных испытаний, способствует существенному улучшению печатных свойств бумаги. Это позволяет рекомендовать модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом к внедрению в производство бумаги для печати.

Литература

1. Regulation No 139/2004 merger procedure: Decision on Case No COMP/M.3796 – OMYA/HUBER PCC of Commission of the European communities, Article 8 accepted 19.07.2006: public version. – Brussel, 2006. – 125 p.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2005. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. Комаров [и др.]. – 2005. – 423 с.
3. Ruck, Heinz. Die Dienstag-Sitzungen uber Papierrohstoffe: Baden-Baden verzeichnete einen steigenden Zuspruch bur Zellcheming-EXPO. Teil IV / Heinz Ruck // Allgemeine Papier-Rundschau. – 1999. – Vol. 123, № 50–51. – P. 1161–1163.
4. Лауфманн, М. Производство бумаги без содержания древесной массы в щелочной среде с применением измельченного природного карбоната кальция / М. Лауфманн // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 11–12. – С. 22–29.
5. Опытно-промышленные испытания составов для наполнения бумаги на основе модифицированного карбонатного наполнителя / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 262–264.
6. Effect of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps / Nishi K. Bhardwaj [et al.] // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 246. – P. 121–125.
7. Effect of zeta potential on retention and drainage of secondary fibers / Nishi K. Bhardwaj [et al.] // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – Vol. 260. – P. 245–250.
8. Самсонова, Т. В. Повышение прочности бумаги с наполнителем регулируемым взаимодействием целлюлозных волокон и каолина: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Т. В. Самсонова; ЛТА им. Кирова. – Л., 1986. – 20 с.
9. Cationic starches of high degree of functionalization: 12. Modification of cellulose fibers toward high filler technology in papermaking / S. Bratskaya [et al.] // Industrial and engineering chemistry research. – 2006. – Vol. 45, № 22. – P. 7374–7379.
10. Смолин, А. С. Макроструктура бумаги – измерение, формирование влияние / А. С. Смолин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 7–8. – С. 26–28.
11. Формирование флокул и осадков в присутствии катионных полиэлектролитов / А. В. Навроцкий [и др.] // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 368–373.
12. Adsorbition and flocculation of cationic polyacrylamide and colloidal silica-kinetic aspect / L. Wagberg [et al.] // Internationale papierwirtschaft. – 2002. – Vol. 12. – P. 46–50.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОКЛЕЙКУ БУМАГИ ФЕРМЕНТИРОВАННЫМ КРАХМАЛОМ В КЛЕИЛЬНОМ ПРЕССЕ

In present clause results of researches on influence of distribution of starch are resulted at superficial sizing on properties of a paper. Defined distribution of starch after thickness (z-direction) and on a surface of a leaf of a paper. During experiment used suspensions of starch of various concentration and viscosity. Viscosity of suspensions changed by modifying starch enzyme. It is shown, that during superficial sizing papers distribution of starch depends on concentration and viscosity of its suspensions. Distribution of starch renders essential influence on its quantity, put at superficial sizing, and also on properties of a paper. Formation of properties of a paper influences, both quantity of starch, and its distribution.

Введение. Под поверхностной проклейкой обычно подразумевается покрытие бумаги связующим веществом с целью увеличения сил связи между образующими ее волокнами, повышения прочности бумаги [1]. Поверхностной проклейке подвергается полотно, проклеенное, как правило, в массе, что делает бумажное полотно более прочным и позволяет проходить ему без разрушения через водные растворы клеевой ванны или клеильного пресса [2]. Поверхностная проклейка бумаги заключается в нанесении на нее связующих веществ с целью улучшения качества поверхности, увеличения сил связи между образующими ее волокнами и вследствие этого повышения прочности полотна. Цель поверхностной проклейки состоит в том, чтобы обеспечить сопротивление проникновению жидкостей в бумагу и улучшить поверхностные и физико-механические свойства. В результате поверхностной проклейки можно значительно снизить деформацию бумаги, придать ей прочность и влагонепроницаемость, сделать бумагу эластичной и устойчивой к истиранию. При этом полностью устраняются такие дефекты бумаги, как пылимость и выщипывание волокон с поверхности листа. Поверхностная обработка бумаги обеспечивает значительную экономию целлюлозных волокон за счет увеличения содержания наполнителя в композиции бумажной массы при одновременном уменьшении пылимости бумаги [3].

Поверхностной проклейкой нужно управлять, чтобы знать, что бумажное полотно поглощает желательное количество добавок полимера однородно на поверхности и в толще бумаги.

Поверхностная проклейка – это один из наиболее управляемых процессов при производстве бумаги, поскольку возможно регулировать степень проникновения и распределения между взаимопроникающими сетками проклеивающей композиции и волокон поверхностного слоя бумаги [4].

Распределение крахмала играет важную роль в свойствах поверхности бумаги и позволяет понимать важность изменения параметров проклейки – вязкости и концентрации растворов крахмала.

Основная часть. Цель исследования заключалась в том, чтобы оценить распределение крахмала при изменении его концентрации и вязкости в процессе поверхностной проклейки бумаги. При этом определяли проникновение в z-направлении (по толщине бумаги) и заполнение поверхности бумаги крахмалом.

Для снижения вязкости суспензий крахмала до нужной величины использовали обработку ферментным препаратом, представляющим собой α -амилазу. В лабораторных условиях полученные модифицированные крахмалы наносили на поверхность бумаги основы без поверхностной проклейки, изготовленной в производственных условиях. В результате получали образцы бумаги массой $1 \text{ м}^2 80^{+3}_{-2} \text{ г}$. Толщина образцов бумаги составила 100 мкм.

В ходе эксперимента варьировали концентрацию и вязкость суспензий крахмалов, наносимых на поверхность бумаги. Варианты составов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Варианты составов для поверхностной проклейки бумаги

№ варианта	Концентрация ферментированного крахмала, %	Время истечения по ВЗ-4, с
1	2,2	12
2	2,3	14,5
3	2,2	16
4	3,7	12
5	3,9	14
6	4,2	16
7	5,8	13
8	5,6	15
9	5,8	17

Испытания образцов бумаги с поверхностной проклейкой проводили в соответствии с ГОСТ 12605–97, ГОСТ 13525.14–77, ГОСТ 13525.1–79, ГОСТ 13525.2–80, ГОСТ 13525.2–80, ГОСТ 13525.3–97, ГОСТ 30115–95. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Физико-механические показатели бумаги

Показатель	№ образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Привес, кг/т	17,8	17,4	15,2	30,7	26,5	24,5	26,1	22,3	20,9
Усилие при разрыве, Н в машинном направлении в поперечном направлении	55 27	60 40	55 28	79 41	75 27	60 40	72 42	72 39	64 36
Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб 30), г/м ²	16	17	18	17	18	20	18	20	22
Сопротивление излому, ч. д. п.	48/44	36/29	40/32	172/160	152/147	48/44	202/181	127/109	58/41
Сопротивление раздиранию, мН	480	440	440	700	480	480	640	540	520
Гладкость, с	33	38	35	35	43	47	46	52	58
Степень проклейки, мм	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Воздухопроницаемость, мл	420	400	460	320	420	300	350	390	260

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации крахмала от 2 до 4% приводит к росту показателей усилия при разрыве, сопротивления излому, сопротивления раздиранию, воздухопроницаемости. Дальнейшее увеличение концентрации от 4 до 6% приводит к уменьшению этих показателей. Впитываемость при одностороннем смачивании с увеличением концентрации крахмала возрастает. Гладкость бумаги увеличивается с ростом концентрации.

Увеличение вязкости крахмала приводит к уменьшению усилия при разрыве, сопротивления излому, сопротивления раздиранию. Воздухопроницаемость сначала увеличивается, а потом падает. Гладкость бумаги растет с увеличением вязкости. Показатель впитываемости при одностороннем смачивании возрастает с увеличением вязкости.

Такое изменение показателей (изменение воздухопроницаемости, увеличение гладкости, резкое падение сопротивления изгибу и увеличение впитываемости при одностороннем смачивании) невозможно объяснить только количеством нанесенного на поверхность бумаги крахмала, поэтому нами была предпринята попытка оценить распределение крахмала при изменении его концентрации и вязкости в процессе поверхностной проклейки бумаги. С этой целью определяли проникнове-

ние крахмала в z-направлении (по толщине бумаги) и заполнение поверхности бумаги крахмалом.

Для определения распределения крахмала в бумаге был использован метод сканирующей электронной микроскопии. При этом была реализована способность крахмала к избирательному образованию с йодом окрашенного комплексного соединения. Для оценки распределения крахмала в z-направлении образцы бумаги размером 10×30 мм погружали в раствор йода (1 г/л J₂ + 10 г/л KJ) на 10 мин, затем в дистиллированную воду также на 10 мин, чтобы удалить несвязанный йод из бумаги. После высыхания образцы погружали в расплавленный парафин и после его полного застывания делали срез. Поперечные срезы бумаги, подвергнутой поверхностной проклейке, были сканированы при помощи электронного микроскопа с использованием возможности элементного анализа. В результате были получены бинарные изображения, элементы которых образованы пикселями, соответствующими элементу I. Обработка изображений проводилась с использованием функции «Гистограмма» программы PhotoShop. Определяли долю пикселей на изображении, соответствующих элементу I, а следовательно, и крахмалу (рис. 1). При этом выполнялся анализ для пяти уровней сечения – 0–20, 20–40, 40–60, 60–80 и 80–100 мкм.

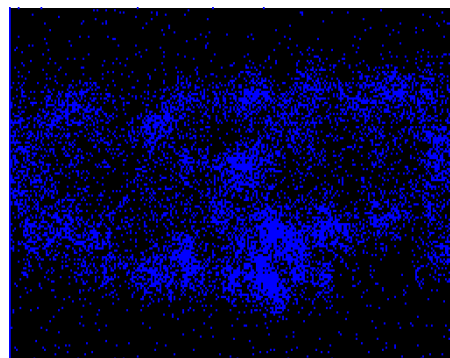
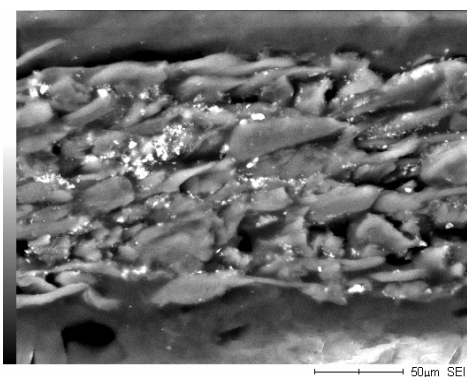
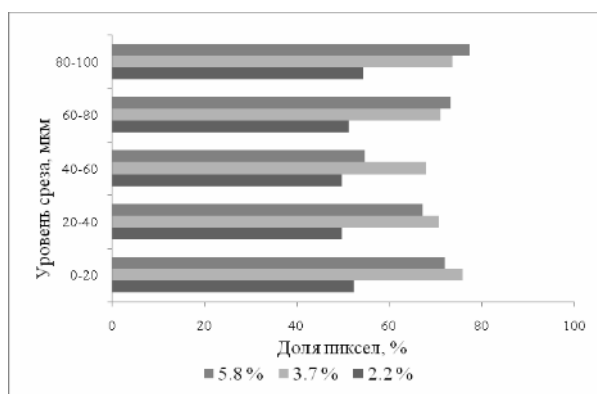
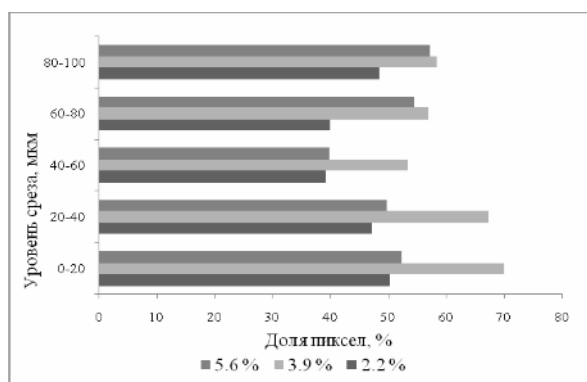


Рис 1. Электронная микрофотография и сканограмма поперечного среза бумаги

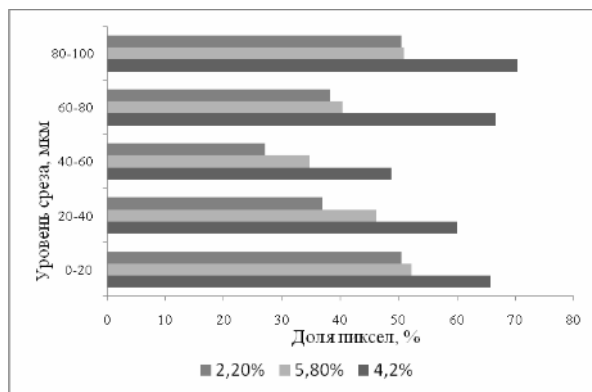
Зависимость распределения крахмала в z -направлении от концентрации крахмала при различной вязкости представлена на рис. 2.



а



б



в

Рис. 2. Распределение крахмала в z -направлении в зависимости от концентрации при различном времени истечения по ВЗ-4: а – 12–13 с; б – 14–15 с; в – 16–17 с

Как видно из рис. 2, при небольшом времени истечения (12–13 с) увеличение концентрации крахмала до 4% приводит к повышению его содержания в бумаге. Дальнейшее увеличение концентрации до 6% ведет к некоторому снижению привеса за счет более неравномерного распределения крахмала в z -направлении (на уровне среза 40–60 мкм его содержание значительно ниже). С ростом концентрации наблюдается увеличение неравномерности распределения крахмала в z -направлении. Так, при концентрации 2% разница в содержании крахмала между уровнями среза 80–100 (0–20) и 40–60 мкм составляет 2,58–4,71%, а при концентрации 6% – 17,31–22,55%. Увеличение времени истечения крахмала по ВЗ-4 до 16–17 с заметно снижает содержание крахмала на всех уровнях среза бумаги. При всех концентрациях крахмал распределен неравномерно – его содержание уменьшается по мере увеличения глубины проникновения. Максимальное содержание крахмала наблюдается при его концентрации 4%. Это можно объяснить тем, что при этой концентрации крахмала наносится больше (по сравнению с 2,3%), и молекулы крахмала не закрывают поры бумаги, что возможно для крахмала более высокой концентрации.

Для определения заполнения поверхности бумаги крахмалом образцы бумаги формата А₄ обрабатывали описанным выше способом. Поверхность бумаги, подвергнутая поверхностной проклейке и обработанная йодом, была сканирована и обработана с использованием программы Photoshop. На каждом изображении определяли долю пикселей, т. е. заполнение площади поверхности образца крахмалом, которое характеризует образование пленки на поверхности бумаги.

Зависимость пленкообразующей способности крахмала от концентрации и вязкости крахмала представлена в табл. 3.

Как видно из таблицы, рост концентрации и вязкости крахмала приводит к увеличению заполнения площади поверхности образца крахмалом. Исключение составляет 2%-ный крахмал. При увеличении вязкости до 16 с площадь заполнения поверхности уменьшается.

Таблица 3

Зависимость пленкообразующей способности крахмала от концентрации и вязкости его суспензий

Показатель	Время истечения суспензии крахмала, с, при концентрации								
	2%			4%			6%		
	12	14,5	16	12	14	16	13	15	17
Заполнение площади поверхности образца крахмалом, %	9,28	14,36	9,12	23,67	65,97	94,73	78,41	96,84	97,13

Анализируя данные по свойствам бумаги и данным табл. 3, можно сказать, что сопротивление излому падает с увеличением площади заполнения поверхности бумаги крахмалом. Это можно объяснить образованием жесткой хрупкой пленки на поверхности бумаги.

Впитываемость при одностороннем смачивании повышается с увеличением площади заполнения бумаги крахмалом, что можно объяснить хорошей впитывающей способностью крахмального покрытия.

На показатель воздухопроницаемости оказывает влияние как количество нанесенного крахмала, так и степень его покрытия поверхности бумаги. Этот показатель падает с увеличением привеса и площади заполнения бумаги крахмалом. Гладкость бумаги увеличивается с увеличением площади заполнения бумаги крахмалом.

Заключение. Можно сделать вывод, что в формировании свойств бумаги с поверхностной проклейкой оказывает влияние не только количество нанесенного на ее поверхность крахмала, но и его распределение, которое можно регулировать вязкостью и концентрацией крахмальных суспензий, используемых для обработки бумаги.

Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 695 с.
2. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1986. – 680 с.
3. Лосев, П. П. Обработка бумаги и картона в клеильном прессе / П. П. Лосев. – М.: Бумага и целлюлоза, 1960. – 36 с.
4. Starch penetration into paper in a size press / M. Shirazi [et al.] // J. Dispers. Sci. and Technol. – 2004. – № 4. – P. 457–468.

В. И. Темрук, докторант, ген. директор ПУП «Бумажная фабрика» Гознака

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОДДЕЛОК ДОКУМЕНТНОЙ БУМАГИ

The aim of this work is to create the method of verification of originality of paper for documents. The method is based on the supposition that each kind of paper gives a specific set of products at pyrolytic destruction. After paper pyrolysis set of gas products is analyzed by gas chromatography. We have two chromatographic spectra: investigated paper and known example. The conclusion about similarity of two spectras is made on the method of image identification base. Mathematic analysis of chromatogramme with Statgraphics using gives the answer about similarity of investigated paper and paper-example the date of which is conserved in the formed base of documents samples.

Введение. Пиролитическая хроматография является одним из широко используемых методов исследования и идентификации вещества [1, 2]. В основу метода положено термическое разложение исследуемого образца с последующим хроматографическим анализом продуктов пиролиза. По результатам хроматографического анализа можно сделать соответствующие заключения о строении и составе исследуемого образца. Как правило, реактор для пиролиза и хроматографический блок объединены в одном приборе. Такой подход обладает целым рядом преимуществ: для исследования нужно небольшое количество образца, роль вторичных реакций для малых проб образца падает, воспроизводимость метода вполне удовлетворяет условиям исследования, метод чувствителен к изменению состава образца. Метод пиролитического газохроматографического анализа широко используется при анализе красок, резин, полимеров, бумаги, лекарственных веществ, полимерных клеев, микроорганизмов, синтетических и природных волокон. Пирограммы иногда называют «отпечатками пальцев» исследуемых соединений. Известны атласы пирограмм для различных резин и каучуков [3], а также госстандарт на их идентификацию.

Целью данной работы является разработка метода пиролитической газожидкостной хроматографии (ГЖХ) для контроля за подделками документной бумаги. Разработка метода включает в себя поиск условий для проведения хроматографии и выработку решающего правила для идентификации анализируемых образцов.

Основная часть. Серия экспериментов проводилась на хроматографе Цвет 800. Колонка капиллярная, диаметр 0,32 см, длина 100 м. Фаза карбовакс 240 (CW-240). Температура термостата колонок 100°C, детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 140°C, температура испарителя 100°C, температура пиролиза $(800 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Время пиролиза 10 с. Чувствительность прибора 10^{-10} г/с. Газ носитель гелий (60 мл/мин), расход воздуха 300 мл/мин, расход водорода 35 мл/мин.

Для подготовки к пиролизу высекали образец бумаги с помощью стальной трубки с ост-

ро заточенными краями диаметром 6 мм. Масса образцов бумаги в зависимости от плотности колебалась в пределах 3–5 мг. Круглая вырубка бумаги складывалась по диаметру, а затем пополам вплоть до получения бумажного комка с линейными размерами 3–4 мм. Комок помещался в спираль таким образом, чтобы наибольший линейный размер по возможности шел вдоль спирали накала, а разгибающий момент комка был направлен против двух нитей спирали во избежание его выпадения. Стремясь распрямиться, образец упирается в две параллельные нити накала и сам себя удерживает.

В результате предварительных исследований, цель которых состояла в выборе оптимальных температуры и времени пиролиза, были получены следующие результаты. При пиролизе образца бумаги в токе гелия суммарные площади пиков, нА, при температурах пиролиза составляют соответственно: 600°C – 1,22 нА, 700°C – 24,68 нА, 800°C – 83,01 нА, 900°C – 333,15 нА. С учетом площадей пиков и возможности их надежной интерпретации, полноты дожигания и оптимизации массы исследуемого образца была выбрана температура 800°C. Время пиролиза выбирали с учетом необходимости получения хроматограммы, пригодной для идентификации образца, и обеспечения максимально полной его деструкции. При этом установлено, что увеличение продолжительности пиролиза приводит к размытию пиков на хроматограмме, так как происходит длительное поступление продуктов пиролиза на колонку, что усложняет их интерпретацию. Малое время пиролиза приводит к неполной деструкции образца и затрудняет интерпретацию хроматограмм по причине малой высоты и площади пиков. В результате эксперимента с учетом вышеприведенных параметров оптимальное время пиролиза было определено в 10 с.

В качестве аналитического параметра рассматривалась нормализованная площадь пика под кривой.

Точность метода характеризовали определением коэффициента вариации V , %, по формуле

$$V = s100 / X_{\text{ср}},$$

где s – среднее квадратичное отклонение; $X_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое из N определений.

Погрешность результата анализа ε с надежностью P определяли следующим образом:

$$\varepsilon = \pm t_{\alpha n} s / (n)^{0.5},$$

где $t_{\alpha n}$ – коэффициент Стьюдента для уровня значимости $\alpha = 1 - P$; n – количество параллельных определений.

Относительную погрешность результатов анализа G определяли по формуле

$$G = 100 \varepsilon / X_{\text{ср}}.$$

В качестве примера в табл. 1 приведены данные по временам выхода и нормированной площади одного из образцов. Жирным шрифтом выделены отобранные пики. Как следует из данных таблицы, в расчет в основном включались пики, имеющие площадь в интервале 1–37%.

В табл. 2 приведены фрагменты расчета стандартного отклонения и коэффициентов вариации для восьми параллельных определений. В качестве образцов для пиролиза были использованы вырубki из верхней части листа бумаги. Как видно из полученных данных, такая процедура позволяет выбрать пики, имеющие точность и погрешность в пределах заданных.

Таблица 1

Время выхода и нормированная площадь пирограммы образца бумаги массой 3,6 мг

Номер пика	Время выхода пика, ч:мин:с	Площадь пика, нА	Массовая доля, %	Номер пика	Время выхода пика, ч:мин:с	Площадь пика, нА	Массовая доля, %
1	0:07:15	4,264	36,84	19	0:13:51	0,087	0,75
2	0:07:28	1,119	9,66	20	0:14:36	1,387	11,99
3	0:07:37	0,036	0,31	21	0:17:02	0,437	3,78
4	0:07:47	0,822	7,10	22	0:17:45	0,360	3,11
5	0:07:55	0,031	0,27	23	0:18:09	0,049	0,42
6	0:08:01	0,068	0,59	24	0:19:38	0,075	0,64
7	0:08:15	0,778	6,72	25	0:20:30	0,011	0,09
8	0:08:32	0,089	0,77	26	0:21:16	0,301	2,60
9	0:08:42	0,014	0,12	27	0:22:01	0,076	0,66
10	0:08:50	0,062	0,53	28	0:22:33	0,830	7,17
11	0:08:56	0,115	1,00	29	0:23:25	0,036	0,31
12	0:09:26	0,089	0,77	30	0:24:00	0,092	0,79
13	0:10:04	0,076	0,65	31	0:26:31	0,039	0,33
14	0:10:22	0,011	0,09	32	0:27:17	0,010	0,09
15	0:10:45	0,006	0,05	33	0:27:43	0,026	0,22
16	0:10:56	0,007	0,06	34	0:28:20	0,021	0,18
17	0:11:36	0,111	0,96	35	0:28:56	0,005	0,04
18	0:12:23	0,016	0,13	Сумма		11,584	100

Таблица 2

Фрагмент расчета коэффициента стандартного отклонения и коэффициента вариации для пирограммы образца бумаги

Показатель	Номер пика						
	1	2	3	4	7	19	34
Параллельные измерения площадей пиков, нА	36,846	9,668	0,318	7,102	6,727	0,595	0,275
	37,240	9,801	0,273	7,340	6,489	0,586	0,250
	32,234	10,707	0,308	7,493	6,581	0,441	0,390
	33,868	10,497	0,109	8,965	6,820	0,723	0,723
	29,917	10,581	0,157	7,381	6,728	0,485	0,228
	35,279	10,648	0,173	7,743	6,920	0,577	0,168
	30,945	10,520	0,117	7,384	6,588	0,750	0,129
	31,795	10,252	0,136	7,763	6,652	0,645	0,181
Среднее значение площади пика, нА	33,516	10,334	0,199	7,646	6,688	0,601	0,293
Стандартное отклонение	2,73	0,39	0,08	0,57	0,14	0,11	0,19
Коэффициент вариации, %	8,15	3,82	43,54	7,52	2,09	17,66	65,17
Относительная погрешность, %	5,33	2,49	28,44	4,91	1,36	11,53	42,58

В результате такого способа обработки было выделено 12 пиков, которые имели точность, не превышающую 10%, и относительную погрешность 5%. В дальнейшем эти пики использовались для установления вида распределения и проведения однофакторного дисперсионного анализа. Как известно, большинство методов математического анализа основано на предположении о нормальном распределении случайной величины. Это предположение базируется на безусловном выполнении центральной предельной теоремы при изучении экспериментальных данных. Все последующие методы статистического анализа, например регрессионный, дисперсионный и др., базируются на этом предположении, которое не всегда выполняется.

Поэтому одной из задач, решаемых при разработке методики, являлось доказательство нормального распределения. Для этого с использованием статистического программного обеспечения для наиболее представительных пиков были определены некоторые статистические показатели (табл. 3).

Тем не менее для большинства отобранных пиков значение критерия Пирсона меньше табличного, который для доверительной вероятности 99% составляет 9,21. Поэтому с определенными оговорками можно принять гипотезу о нормальности распределения пиков в пирограммах.

Бумажное полотно, используемое для получения документной бумаги, имеет обрезную ширину 3 м. Поэтому важной задачей анализа является проверка гипотезы о том, что бумага, получаемая из разных мест бумажного полотна, является ста-

тистически однородным материалом. Для этого из бумажного полотна примерно в трех разных местах по ширине («верх», «середина», «низ») отбиралась выборка из пяти образцов в каждой точке. Анализ пирограмм проводился методом однофакторного дисперсионного анализа.

Фрагмент исходных данных для образцов «низ», «середина» приведен в табл. 4 и 5. Результаты хроматографического анализа для образцов бумаги серии «верх» были приведены ранее в табл. 2.

Очевидно, что метод однофакторного дисперсионного анализа в нашем случае позволяет ответить на вопрос, являются ли однородными выборки, полученные из разных мест бумажного полотна. Схема однофакторного анализа включает:

- нахождение среднего и дисперсии S_2 (I) по всем анализам, для чего вначале находят дисперсии по результатам анализа каждой из серий «верх», «низ» и «середина»;

- нахождение дисперсии S_2 (II), характеризующей рассеяние средних результатов каждой серии относительно их общего среднего, вычисление критерия Фишера $F = S_2$ (II) / S_2 (I) и сравнение его с табличным для числа степеней $f_1 = 2$ и $f_2 = 12$ для 99% достоверности.

Если значение вычисленного критерия меньше или равно табличному, то материал признается однородным. Вычисленные значения критерия Фишера для отобранных пиков равны соответственно: 1,23; 1,64; 2,4; 1,42; 0,15; 0,23; 1,15; 0,38; 1,36; 1,64; 2,90; 1,74, а табличное значение критерия Фишера для приведенных выше условий равно 6,29.

Таблица 3

Статистические показатели для проверки нормального распределения измерений по выбранным пикам пирограммы

Показатель	Номер пика					
	2	4	7	21	26	28
Критерий Пирсона / Вероятность	8,0/0,24	8,0/0,24	4,0/0,67	4,0/0,68	2,0/0,92	8,0/0,23
Критерий Шапиро – Уилкса / Вероятность	0,76/0,01	0,76/0,01	0,98/0,96	0,97/0,88	0,96/0,83	0,94/0,57
Z-критерий / Вероятность	2,01/0,04	2,01/0,04	0,34/0,73	0,11/0,91	0,72/0,47	0,39/0,69

Таблица 4

Фрагмент данных для пирограммы образца «низ»

Показатель	Номер пика						
	1	2	3	4	7	19	34
Параллельные измерения площадей пиков, нА	30,988	11,403	0,188	7,658	6,870	0,577	0,198
	35,862	10,025	0,390	6,985	6,370	0,761	0,270
	35,930	9,295	0,186	6,848	6,598	0,561	0,090
	34,520	10,367	0,398	7,063	6,332	0,850	0,180
	37,314	10,492	0,231	7,329	6,618	0,578	0,138
Среднее значение площади пика, нА	34,923	10,317	0,279	7,176	6,558	0,665	0,175
Стандартное отклонение	2,41	0,76	0,11	0,32	0,22	0,13	0,06
Коэффициент вариации, %	6,90	7,41	38,37	4,47	3,36	19,79	38,32

Фрагмент данных для пирограммы образца «середина»

Показатель	Номер пика						
	1	2	3	4	7	19	34
Параллельные измерения площадей пиков, нА	35,726	10,067	0,271	7,086	6,426	0,573	0,243
	31,614	10,592	0,571	7,496	6,469	0,523	0,509
	27,596	8,518	0,190	6,096	6,109	0,400	0,550
	32,099	8,699	0,111	6,674	6,739	0,450	0,136
	31,758	9,466	0,267	6,813	6,435	0,490	0,363
Среднее значение площади пика, нА	31,759	9,468	0,282	6,833	6,436	0,487	0,360
Стандартное отклонение	3,32	1,02	0,20	0,59	0,25	0,07	0,20
Коэффициент вариации, %	10,47	10,76	70,32	8,74	4,01	15,75	55,95

Таким образом, место отбора пробы в бумажном листе значения не имеет. Бумажный лист является однородным материалом для анализа методом пиролитической хроматографии.

Одной из целей работы была разработка базы данных для идентификации ценных бумаг. База данных впоследствии может служить основой для контроля подделок бумаг производителя на рынке ценных бумаг. Как было показано выше, пирограммы представляют образ идентифицируемого объекта, который характеризуется значительным количеством признаков-пиков.

Для решения такой задачи обычные визуальные методы, используемые в хроматографии, малопригодны. Наиболее целесообразным представляется использование методов распознавания образов, в частности метода поиска решающего правила. Суть метода заключается в том, что организуются две выборки, на которых происходит обучение. Результатом обучения является решающее правило, представляющее собой какую-либо функцию. В случае удачного обучения при подстановке в решающее правило значения признаков одного класса правило дает положительное значение функции, а для другого класса – отрицательное, либо значение решающего правила принимает максимальное значение для верно распознанного класса.

Для проверки возможности провести идентификацию бумаг были созданы два класса. Для создания первого класса базы данных использовались бумаги, которые наиболее часто используются для подделок: писчая, газетная Кама 45 г/м², тетрадная Сокол 45 г/м², офсетная Кама, Svetocopy, Выборг принт № 1, Выборг принт

№ 2, Köehler 004, Köehler 505, Raflatrac data, Raflatrac Raflatcoat, Raflatrac raflagloss, Raflatrac raflasilk, Raflatrac Walum, Perfect Print 80 г/м², Xerox Performer 80 г/м², Снежинка 80 г/м².

Второй класс формировался из бумаги одной партии с плотностью 120 г/м².

В результате применения линейной дискриминантной функции (обработка результатов была проведена в программе Stathgraphics) были получены следующие результаты: в двух классах, содержащих по 17 объектов, правильно классифицированы все объекты. Это говорит о том, что процент верно классифицированных объектов при априорной вероятности отнесения в группах 50 : 50 равен 100%. Неправильно идентифицированных объектов нет.

Заключение. Таким образом, разработанные условия проведения пиролиза и хроматографии, а также применение дискриминантного анализа для идентификации анализируемых объектов, позволили добиться полного отнесения анализируемых объектов. Разработанная методика позволяет проводить идентификацию подлинности анализируемой бумаги с высокой точностью.

Литература

1. Березкин, В. Г. Химические методы в газовой хроматографии / В. Г. Березкин. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Павлова, С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
3. Алексеева, К. В. Пиролитическая газовая хроматография / К. В. Алексеева. – М.: Химия, 1985. – 256 с.

В. И. Темрук, докторант, ген. директор ПУП «Бумажная фабрика» Гознака

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ ДОКУМЕНТОВ

Herewith are located the differences of technology of production paper for documents from technology of a printing paper of mass kinds. Results of arches on composition development, paper filling with marble tiff, modified cationic starch and surface gluing with fermented starch with the waterproof additive and solution of oxidised starch – polyvinyl spirit are given.

Введение. Тема производства бумаги для печати документов в Беларуси стала актуальной с 1991 г., после обретения республикой суверенитета.

В 1992 г. в Беларуси был создан Комитет государственных знаков при Совете Министров. Одной из основных задач Гознака являлась организация производства бланков строгой отчетности для нужд республики. Причем такое производство должно было быть основано на максимальном применении средств защиты, изготовленных в Беларуси. Бумага для печати документов является основным средством защиты БСО и поэтому на бумажной фабрике в г. Борисове было налажено ее производство.

Основная часть. Рассмотрим жизненный цикл бумаги для печати документов (рис. 1) и определим особые, отличающиеся от требований к бумаге для печати массовых видов, требования к ней.

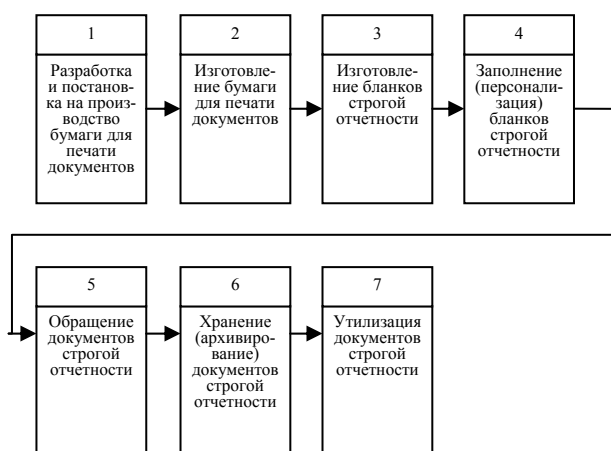


Рис. 1. Жизненный цикл бумаги для печати документов

Как видно из рис. 1, у бумаги для печати документов имеется как минимум 5 этапов потребителей (3–7), и каждый из них выдвигает свои особые, зачастую противоречивые требования. Дополнительно при формировании потребительских свойств бумаги для печати документов необходимо учитывать требования к ней, сформулированные в стандартах «Ценные бумаги и документы» [1] и «Бумага для бланков ценных бумаг и документов» [2]. Это требования по защите бумаги, а именно:

– бумага не должна содержать оптических отбеливателей;

– бумага должна содержать защитные волокна или другие включения, контролируемые в видимой или других областях спектра;

– бумага Д-1, Д-2, Д-3 должна иметь водяные знаки;

– бумага должна запечатываться несколькими видами печати (от двух до пяти и более).

Рассмотрение этапов жизненного цикла позволило выделить следующие отличия технологии бумаги для печати документов, сгруппированные по стадиям ее производства:

– высокие значения физико-механических показателей бумаги при необходимости использования для ее отлива и формования водяного знака бумажной массы жирного помола и максимально однородного фракционного состава;

– ограничение по зольности (контрастность водяного знака снижается при повышении зольности, падают прочностные показатели) и обеспечение при этом высоких печатных свойств бумаги и ее прочности;

– высокая белизна и яркость бумаги при запрещении применять оптические отбеливатели (требование определено использованием флюоресцирующих в УФ-диапазоне защитных волокон и красок);

– хорошее восприятие бумагой нескольких видов печати впитывающими красками (офсетная, высокая, металлографская) и обеспечение при этом способности к ламинированию голограммами, тиснению, перфорации;

– обеспечение удержания в структуре бумаги защитных элементов (волокон, конфетти и т. д.) с размерами, значительно превышающими размеры целлюлозных волокон, при высоких печатных свойствах бумаги;

– необходимость введения в составы для поверхностной проклейки бумаги средств, обеспечивающих химическую защиту, которые не всегда растворимы в составах для поверхностной проклейки.

Анализ перечисленных особенностей (противоречивых требований) определили три основных объекта исследований. Это:

– приготовление бумажной массы. Исследовались раздельный размол хвойной и лиственной целлюлозы для условий формования и составления композиции для круглой сетки;

– наполнение бумаги. Исследовались наполнители различной природы, белизны и фракционного состава. Разрабатывался способ их моди-

фикации, обеспечивающий повышение белизны бумаги и улучшение ее печатных свойств;

– поверхностная проклейка. Исследовались и оптимизировались составы для поверхностной проклейки бумаги для печати документов.

Все исследования, о которых будет рассказано далее, проведены с непосредственным участием или под руководством автора на кафедре химической переработки древесины БГТУ и в производственных условиях бумажной фабрики Гознака Беларуси по отдельным разделам государственных программ «Идентификация», «Защита документов» и «Ресурсосбережение», а также по хозяйдоговорной тематике.

Исследования по приготовлению бумажной массы (раздельному размолу и составлению композиции) проведены применительно к условиям производства бумаги для печати документов марки Д-3 на бумагоделательной машине № 2.

Для условий формования бумаги на круглой сетке исследовались четыре вида целлюлозы – две хвойных и две лиственных. Для бумажной массы оценивалось влияние степени помола на скорость обезвоживания (по канадской методике на аппарате Шоппер-Риглера, см³/с) и водоудерживающую способность массы (по Джейму, %), что позволило учесть специфику формования на круглой сетке. Для бумаги оценено влияние степени помола на сопротивление разрыву (кН/м), разрывную длину (км), поглощение энергии при разрыве (Дж/м²), прочность на излом (ч. д. п.). На рис. 2 показаны значения глобальных критериев оптимизации для всех четырех целлюлоз.

Найденные теоретически помолы массы 35–48°ШР для лиственной целлюлозы и 53–55°ШР для хвойной целлюлозы совпадают с немногочисленными литературными данными в этой области и опытом работы аналогичных производств.

Следующим шагом в исследовании подготовки массы для условий формования на круглой сетке были работы по оптимизации композиционного состава. Для исследований выбрана лучшая пара целлюлоз – хвойная фирмы VOTNIA (Финляндия) – 70–40% и лиственная Котласского ЦБК (30–60%). Целлюлозы готовились с оптимальными параметрами: 52–58°ШР хвойная и 37–41°ШР лиственная. Для композиций с различным содержанием лиственной целлюлозы определены: скорость обезвоживания и водоудерживающая способность, разрывная длина, прочность на излом, воздухопроницаемость и впитываемость при одностороннем смачивании. Аналогично предыдущим исследованиям был рассчитан глобальный критерий оптимизации и определено оптимальное содержание лиственной целлюлозы в композиции, равное 40%. Определенные в результате исследований параметры (хвойная целлюлоза – содержание 60%, помол (55 ± 2)°ШР, лиственная целлюлоза – содержание 40%, помол (39 ± 2)°ШР) включены в технологический регламент изготовления бумаги для печати документов марки Д-3 на круглой сетке.

Вторым объектом исследований выбрана технологическая стадия наполнение бумаги. Целью разработки новой технологии наполнения бумаги для печати документов являлось повышение ее оптических, цветовых и печатных характеристик.

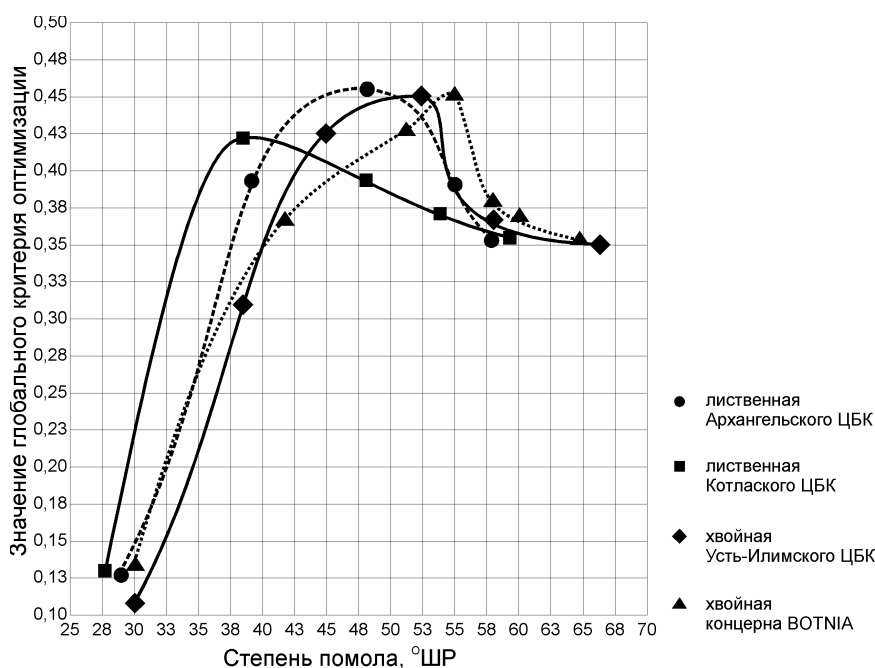


Рис. 2. Влияние степени помола блененной сульфатной целлюлозы различных видов на значение глобального критерия оптимизации

Исследовалось влияние наполнителей на следующие показатели бумаги: разрывная длина, сопротивление излому, прочность поверхности к выщипыванию, белизна, яркость, доля красного и доля желтого в отраженном свете, оптическая плотность оттиска, красковосприимчивость, разрешающая и выделяющая способность, воспроизведение шрифтов, растискивание растровой точки. Естественно, что высоких значений этих показателей нужно было добиваться с ограничениями по содержанию наполнителя не более 10% и при условии обеспечения высоких значений прочностных показателей бумаги. Печатные свойства определялись на образцах бумаги, изготовленной в промышленных условиях и запечатанных тестовой формой на пробопечатном станке. Тестовая фотоформа разработана на кафедре технологии полиграфических производств БГТУ.

Для исследований нами выбраны мел (контрольный наполнитель) и мраморные кальциты (опытные наполнители), которые имеют хорошие оптические и цветовые характеристики при невысокой цене.

Модификацию наполнителей с целью увеличения их удержания в структуре бумаги проводили путем увеличения ξ -потенциала их частиц до величины, обеспечивающей перезарядку или превышающей (по абсолютному значению) ξ -потенциал целлюлозных волокон. В этих условиях, по нашему мнению, может быть реализован механизм удержания глобул (частицы наполнителя – модифицирующий высокомолекулярный катионный полимер) в структуре бумаги, преимущественно в межволоконном ее пространстве.

В табл. 1 приведены значения ξ -потенциала для беленой целлюлозы и наполнителей, выбранных для исследования [3]. Значение

ξ -потенциала определено на установке микроэлектрофореза «Zetaphoremeter-IV».

Таблица 1

ξ -Потенциал компонентов бумажной массы

Компонент бумажной массы	ξ -Потенциал, мВ
Целлюлоза беленая сульфатная хвойная	-5,74
Целлюлоза беленая сульфатная лиственная	-7,83
Целлюлоза беленая сульфатная хвойная	-8,27
Мел	-16,74
Кальцит	4,81

Для модифицирования наполнителей применялся катионный крахмал. Крахмал выбран как компонент, уже участвующий в процессе производства бумаги, поскольку применение других высокомолекулярных полиэлектролитов может отрицательно сказаться на стадиях проклейки и отлива бумаги.

Для исследования были отобраны крахмалы различной степени замещения и природы. На рис. 3 приведена зависимость ξ -потенциала мела и кальцита от расхода катионного крахмала со степенями замещения 0,035–0,047 и различной природы – кукурузный (Amylofax) и картофельный Hi-Cat. Лучшие результаты были получены при использовании крахмала Hi-Cat. Оптимальным следует считать его расход 1%. При таком расходе крахмала частицы наполнителя получают ξ -потенциал, превышающий по абсолютному значению ξ -потенциал целлюлозных волокон, что обеспечивает в дальнейшем существенную долю электростатического механизма при их удержании в бумаге.

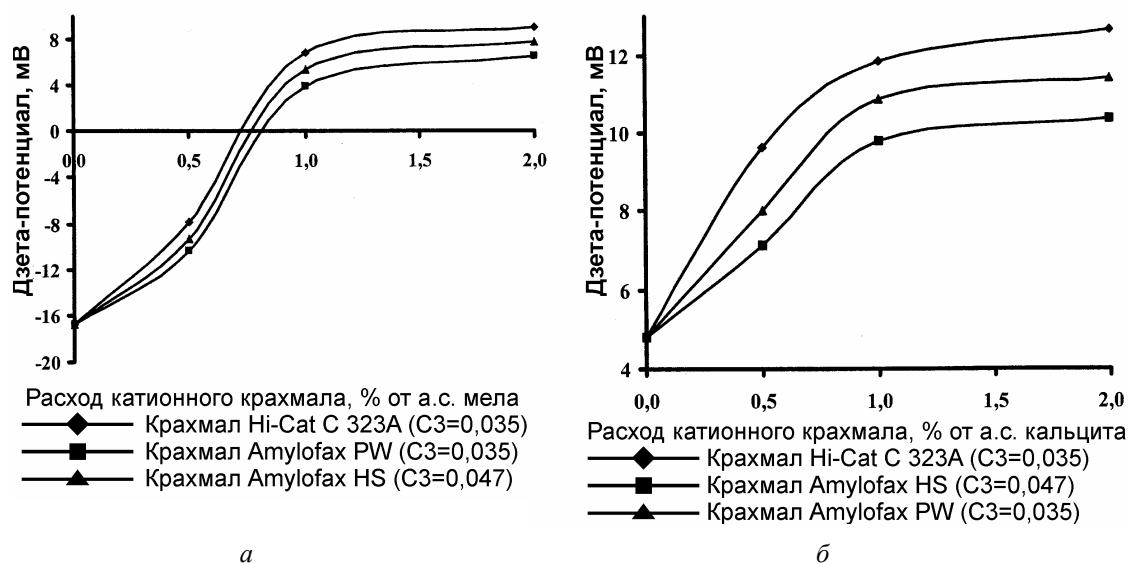


Рис. 3. Зависимость от вида и расхода катионного крахмала ξ -потенциала наполнителей:

а – мела МТД-2; б – мраморного кальцита Normal 20

Модификация наполнителей, естественно, вызывает и изменение их гранулометрических характеристик. Нами методом седиментации выполнен дисперсионный анализ суспензий мела и кальцита при обработке их катионным крахмалом Hi-Cat [3, 4]. Эти исследования также показали, что укрупнение (агрегирование) частиц наполнителя максимально реализуется при расходе катионного крахмала 1% от а. с. массы наполнителя и дальше возрастает незначительно. Этот расход и принят нами для промышленной апробации. В табл. 2 приведены результаты промышленной выработки, из которых видно, что белизна бумаги, другие оптические и печатные показатели, а также прочность на излом бумаги, наполненной модифицированным кальцитом, существенно выросли.

Таблица 2

**Показатели качества бумаги
с немодифицированным
и модифицированным кальцитом**

Показатель	Немодифицированный кальцит	Модифицированный кальцит
Зольность, %	6,2	9,7
Удержание наполнителя, %	55,6	87,7
Белизна, % (лицо/оборот)	80,5/80,4	84,5/84,5
Яркость, % <i>l</i> <i>a</i> <i>b</i>	95,10 1,68672 5,40204	96,18 1,21107 4,14092
Разрывная длина, км	6,7/3,9	6,9/4,0
Сопротивление излому, ч. д. п.	149	264
Сопротивление раздиранию, мН	630	640
Степень проклейки, мм	2,0	2,0
Линейная деформация, %	2,9	2,8
Гладкость, с	50	67
Прочность поверхности бумаги к выщипыванию	18	20
Оптическая плотность оттиска, Б	1,27	1,43
Разрешающая способность, мкм	58	51
Выделяющая способность, мкм (позитив)	10	10

Эффект влияния модифицированного наполнителя объясняется нами тем, что он удерживает-

ся в структуре бумаги по двум механизмам. Первый из них – механическое удержание глобул. Для модифицированного наполнителя удержание по этому механизму выше, чем для отдельных частиц, так как эффективный радиус частиц увеличился. Второй механизм – электростатическое удержание наполнителя преимущественно в межволоконном пространстве. При этом глобулы (частицы наполнителя – макромолекулы крахмала) достаточно гибкие и при перегибах бумаги незначительно воздействуют на межволоконные связи и сами волокна. Технология модификации наполнителей катионным крахмалом внедрена на бумажной фабрике Гознака. Бумага марки Д-3, изготовленная с применением в качестве наполнителя мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом, заменила закупаемую по импорту аналогичную бумагу на общую сумму более одного миллиарда рублей.

Следующим объектом исследования являлась поверхностная проклейка бумаги для печати документов. Следует сказать, что вся документная бумага выпускается только с поверхностной проклейкой.

Основным направлением исследований в поверхностной проклейке выбрана разработка эффективных проклеивающих составов, обеспечивающих достижение конкретных для каждого вида бумаги потребительских свойств. Так, нами разработаны составы для поверхностной проклейки бумаги для печати документов марок Д-4 и Д-3. Состав для поверхностной проклейки бумаги для печати документов марки Д-4 в качестве основного связующего содержит ферментированный картофельный крахмал, бумаги для печати документов марки Д-3 – окисленный крахмал и поливиниловый спирт (ПВС).

Ферментирование крахмалов – достаточно изученная область. Отметим, что из двух доступных ферментов БАН и Фунгамин (которые являются бактериальными альфаамилазами) нами был выбран БАН с оптимальным его расходом для 6%-ного крахмального клейстера 0,008% от а. с. крахмала, для 4%-ного клейстера – 0,012% [5].

Известно, что составы, содержащие только де-структурированные крахмалы, имеют ограниченную область применения. Проблема в том, что при сушке бумаги крахмальная пленка усаживается в X-Y-направлении гораздо больше, чем уже высушенная и повторно увлажненная в клеильном прессе бумага, а это приводит к появлению микротрещин, по которым при печати происходит расплывание краски. На практике крахмалы применяют вместе с гидрофобными полимерными добавками, которые придают его структурам эластичность и снижают усадочные напряжения. При выборе такой добавки в состав для поверхностной проклейки бумаги для печати документов следует обязательно учитывать, что эти составы содержат защитные индикаторные смеси, которые требуют

для растворения особых условий (рН, температура и т. д.). Нами была предложена инертная к применяемым защитным смесям гидрофобизирующая добавка на основе димера алкилкетена. Для выбора оптимального соотношения АКД – Крахмал – БАН использован метод математического планирования эксперимента по плану Кифера. Результаты эксперимента обработаны пакетом «STADIA», и найдено оптимальное соотношение ферментированный крахмал – АКД. По результатам исследований подана заявка на патент и получено положительное решение. Состав ферментированный крахмал + АКД внедрен на бумажной фабрике Гознака Беларуси и используется наряду с составом окисленный крахмал LAB – Poligrafix для поверхностной проклейки бумаги для печати документов марки Д-4.

Для бумаги для печати документов марки Д-3 вышеперечисленные составы не обеспечивают необходимых потребительских свойств, а именно: они недостаточно повышают такие показатели бумаги, как прочность на излом, сопротивление истиранию, скорость выщипывания, не образуют поверхностную пленку, способствующую ламинированию бумаги защитными голограммами.

Для этой марки бумаги возможным решением была бы проклейка поливиниловым спиртом, однако из-за специфики последующей отделки БСО мы остановились на варианте комбинированного состава: окисленный крахмал – ПВС и меламинаформальдегидная смола как компонент, обеспечивающий сшивку поливинилового спирта в водонеактивируемую структуру.

Оптимальное соотношение ПВС – МФС определено двумя методами, первым оценено влияние содержания МФС на энергию активации состава, вторым – влияние расхода МФС

на свойства пленки, нанесенной на бумаги (показатели воздухопроницаемость и гладкость). Энергию активации определяли как тангенс наклона прямой, построенной в координатах

$$\ln \eta = f(1/T),$$

где η – кинематическая вязкость; T – температура состава.

Кинематическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре Реотест 2.

Зависимость энергии активации от расхода МФС показана на рис. 4. Из него видно, что чем выше скорость сдвига, тем меньше энергия активации зависит от расхода МФС, но тем не менее можно утверждать, что при содержании МФС до 5% энергия активации возрастает линейно и этот расход можно считать точкой перегиба, т. е. предельным для обеспечения текучести состава.

Дополнительно был поставлен эксперимент по оценке влияния МФС в составе ПВС – МФС на гладкость и воздухопроницаемость бумаги, проклеенной этим составом, т. е. на качество нанесенной пленки. Полученные данные обработаны с помощью надстройки «Поиск решения», и рассчитано значение оптимального расхода МФС к ПВС – 5,18%. С этим соотношением ПВС – МФС (20 : 1) и проводились дальнейшие исследования.

Оптимальное соотношение окисленный крахмал – ПВС определено на основе лабораторных исследований. В качестве выходных параметров процесса выбраны разрывная длина, воздухопроницаемость, впитываемость при одностороннем смачивании, скорость выщипывания, контрастность оттиска и стоимость состава крахмал – ПВС (МФС). Для ПВС марки 11/2 оптимальным определено содержание поливинилового спирта 44,5%.

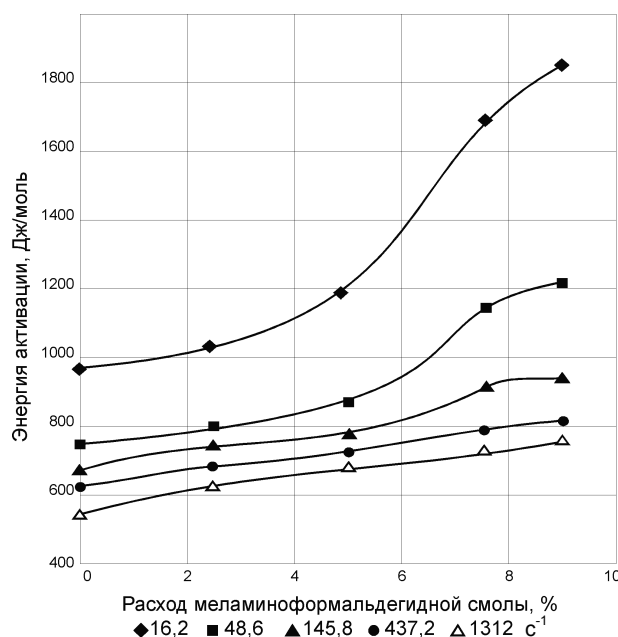


Рис. 4. Зависимость энергии активации от расхода МФС при различной скорости сдвига, с⁻¹

Результаты исследования опробованы в производственных условиях при изготовлении бумаги для печати документов Д-3. Результаты апробации представлены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели качества бумаги, обработанной в клеильном прессе различными составами

Показатель	Варианты поверхностной проклейки	
	Окисленный крахмал + полиграфикс	Окисленный крахмал + ПВС + МФС
Разрывная длина, км в машинном направлении	4,8	6,8
в поперечном направлении	2,8	4,7
Гладкость, с	68/55	64/50
Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб 30), г/м ²	25	16
Сопротивление излому, ч. д. п.	67/23	260/180
Сопротивление раздиранию, мН	430	520
Степень проклейки, мм	2,0	2,0
Прочность поверхности к выщипыванию	16/18	18/20
Линейная деформация, %	2,7	2,9
Влажность, %	4,8	4,6

По данным таблицы видно существенное увеличение показателей качества бумаги, изготовленной с поверхностной проклейкой составом окисленный крахмал + ПВС + МФС

(50 : 47,5 : 2,5), против состава окисленный крахмал + полиграфикс (0,5–1%). Состав окисленный крахмал + ПВС + МФС внедрен на фабрике для наиболее ответственных видов бумаги для печати документов марки Д-3.

Закключение. Проведенная работа позволила на стадиях приготовления бумажной массы, наполнения и поверхностной проклейки бумаги сформировать необходимые потребительские свойства и наладить массовое производство бумаги для печати документов марок Д-3 с требуемыми значениями показателей качества.

Исследования проведены совместно с аспирантами БГТУ В. В. Горжановым и А. А. Пенкиным.

Литература

1. Ценные бумаги и документы. Общие требования: СТБ 996–96. – Введ. 01.07.1997. – Минск: Госстандарт, 1997. – 16 с.
2. Бумага для бланков ценных бумаг и документов: СТБ 1153–99. – Введ. 01.10.1999. – Минск: Госстандарт, 1999. – 9 с.
3. Использование мраморного кальцита в качестве наполнителя в производстве бумаги для печати / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 265–267.
4. Пенкин, А. А. Флоккулирующая способность катионного крахмала в композиции бумажного производства / А. А. Пенкин, Т. А. Бутько, В. И. Темрук / Наука и инновации: материалы междунар. науч.-техн. конф., 16–31 окт. 2006 г. – Днепропетровск. – 2006. – С. 67–72.
5. Упрочнение бумаги поверхностной проклейкой ферментированным крахмалом / В. И. Темрук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Вып. XIII. – 2005. – С. 120–122.

РЕФЕРАТЫ

УДК 547.772

Кузьменок, Н. М. **Синтез 1-ацетил-3-(β-арилвинил)пиразолов** / Н. М. Кузьменок, Т. А. Ковальчук, М. А. Кушнер // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 3–7.

В статье приведены результаты исследований по синтезу 1-ацетилпиразолов на основе ненасыщенных эпоксикетонов. Данные замещенные азолы нельзя получить прямой реакцией ацетилгидразина с ненасыщенными эпоксикетонами. Разработаны схемы синтеза 1-ацетилпиразолов через стадии ацилирования NH-пиразолов и их солей, которые получены реакциями щелочного и/или кислотного гидролиза ранее синтезированных на основе ненасыщенных эпоксикетонов соответствующих 1-тозилпиразолов и -пиразолинов. Также предложен подход к синтезу NH-пиразолов рециклизацией 5-гидрокси-1-тозил-5-фенил-2-пиразолинов под действием гидразина. Приведены данные спектральных исследований и физико-химические характеристики полученных новых соединений.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 14 назв.

УДК 547.232

Антоневич, И. П. **Взаимодействие 3-фенилциклопентеноизоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте** / И. П. Антоневич, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.

Восстановительное расщепление 2-изоксазолинов при действии никеля Ренея в присутствии кислот обычно приводит к образованию β-гидроксикетонов в качестве основных продуктов и широко используется в современном органическом синтезе как метод реализации латентной дифункциональности гетероциклического кольца. Взаимодействие 3-фенилциклопент-5-ен[d]изоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте приводит к образованию с суммарным выходом 37% трех основных продуктов: 2-[амино(фенил)метил]-циклопентанола, цикlopентен-1-ил(фенил)метанона, цикlopентил(фенил)метанона. Очевидно, что образование указанных выше продуктов обусловлено использованием свежеприготовленного никеля Ренея, а также довольно значительным временем проведения реакции. Полученные соединения являются перспективными синтонами в многостадийной схеме синтеза простаноидов в рамках нитрилоксидного метода, а также представляют собой потенциальные биологически активные вещества. Структура синтезированных соединений доказана современными физико-химическими методами анализа органических соединений, в частности с использованием метода двойного резонанса в ¹H ЯМР-спектроскопии.

Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 547.64

Антоневич, И. П. **Изучение реакции цикlopентеноизоксазолинов с бромноватистой кислотой** / И. П. Антоневич, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 12–16.

Титульная реакция была изучена как метод введения функциональных групп в цикlopентановое кольцо цикlopентеноизоксазолинов, являющихся ключевыми интермедиатами в синтезе простаноидов в рамках нитрилоксидного метода. Бромноватистая кислота была получена *in situ* посредством растворения брома в воде. Взаимодействие реагента с цикlopентеноизоксазолинами, содержащими алифатическую и ароматическую боковые цепи, привело к образованию бромгидринов и дибромидов в качестве основных продуктов. При наличии в ароматическом заместителе субстрата двух метоксигрупп наряду с основной АЕ-реакцией протекало бромирование по бензольному кольцу заместителя. Полученные бромгидрины являются региоизомерами соединений, ранее синтезированных в результате реализации двухстадийной схемы, включающей эпоксидирование цикlopентеноизоксазолинов и последующее раскрытие эпоксидного кольца.

Табл. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 547.36:382.3

Флейшер, В. Л. **Синтез душистых веществ окислением спиртов методом Кори** / В. Л. Флейшер, Ж. В. Бондарь, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 17–20.

Целью настоящей работы является получение новых ненасыщенных альдегидов для использования их в качестве компонентов парфюмерно-косметических композиций. Синтез альдегидов осуществляли окислением соответствующих спиртов хлорохромат пиридином (ХХП) в среде хлористого метилена. В качестве исходных спиртов использовали 9-деценол, цис-6-ноненол, 2-камфоленилденбутанол (бакданол) и нопол. Анализ результатов окисления использованных в работе спиртов показал, что на выход альдегидов влияет только природа спирта, а именно возможность изомеризационных перегруппировок в слабокислой среде, которой обладает ХХП. В других случаях выход альдегидов может приближаться к теоретическому.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 14 назв.

УДК 541.11:541.144.8:541.459:546.21:547.261+541.67

Влияние кислорода на разложение метанольных растворов пероксида бензоила / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 21–25.

Путем изучения термоллиза и фотолиза метанольных растворов пероксида бензоила было установлено, что разложение кислорода протекает как мономолекулярно, так и с заметным вкладом индуцированного разложения с участием радикалов растворителя. Вклад индуцированного разложения зависит от концентрации пероксида и растворенного кислорода, а также от длины волны возбуждающего света.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 665.947.8

Контроль получения амидосолей металлов на основе маленизированной канифоли физико-химическими методами / С. А. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 26–29.

В статье подтверждены и доказаны образовавшиеся промежуточные и конечные соединения (кобальтовая, марганцевая, никелевая, хромовая соли амида малеопимаровой кислоты), а также установлено строение этих соединений физико-химическими методами.

Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 547.913:543.544.32

Динамика накопления и компонентный состав эфирного масла *Agastache rugosa* L. / Н. А. Коваленко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 30–33.

Представлены результаты исследования динамики накопления эфирного масла *Agastache rugosa* L. из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Установлен компонентный состав эфирного масла многоколосника морщинистого. Определено, что основными компонентами являются ментон, изоментон, метилхавикол, лимонен и пулегон. Показана зависимость накопления и компонентного состава эфирного масла от времени хранения и фазы онтогенеза растений.

Табл. 3. Ил. 5. Библиогр. – 9 назв.

УДК 543.544.153

Стасевич, О. В. Применение гель-хроматографии для получения обогащенных фракций лигнана диглюкозида секоизоларицирезинола / О. В. Стасевич, С. Г. Михаленок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 34–37.

В данной работе представлены способы получения обогащенных фракций, содержащих лигнан диглюкозид секоизоларицирезинола (SDG), из экстракта семян льна масличного (*Linum usitatissimum*). Данный лигнан обладает антиоксидантными, противовоспалительными и противоопухолевыми свойствами, что делает его выделение в чистом виде особенно значимым в условиях нынешней экологической обстановки в Республике Беларусь. Авторами статьи было апробировано разделение SDG-содержащего экстракта на двух гелях: TOYOPEARL HW-40 F и Sephadex LH-20. Произведен подбор соответствующего экологически безопасного элюента, который позволил достигнуть удовлетворительной чистоты и высоких выходов SDG-обогащенной фракции.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 6 назв.

УДК 668.3:691.11

Соловьева, Т. В. Химическая модификация карбамидоформальдегидных смол / Т. В. Соловьева, Э. Т. Крутько, И. Н. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 38–41.

Статья посвящена химической модификации промышленно производимых карбамидоформальдегидных смол, в том числе на предприятиях Республики Беларусь. Рассмотрена возможность использования в качестве комплексного отвердителя пленкообразующих композитов с карбамидоформальдегидными олигомерами (КФО) состава из олигоамидокислоты (ПАК) в виде раствора в диметилформамиде и дифенилметанбисмалеинимида (ДФМБМИ). Исследуемый состав модификатора более активен по сравнению с хлоридом аммония, что, по-видимому, обусловлено его полифункциональностью: большим числом карбоксильных групп в ПАК, имидных циклов и двойных связей в ДФМБМИ. Вероятно, в процессе отверждения модифицированных вышеуказанным составом образцов КФО формируется более густая пространственная сетчатая структура, что сказывается на улучшении адгезионных и термических свойств связующего. Результаты исследований представляют практический интерес для технологии древесностружечных и древесноволокнистых плит.

Табл. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 543.544.3

Харитонович, А. Г. Газохроматографический анализ водных растворов диметилформамида / А. Г. Харитонович, Л. А. Щербина, Б. Э. Геллер // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 42–47.

Для разработки экспресс-методов контроля технологических процессов производства волокон по «мок-рому» методу из растворов полимеров в апротонных растворителях проведено систематическое изучение применимости газохроматографических методов анализа для определения содержания воды в системе «вода – ДМФА». Показана возможность газохроматографического анализа содержания воды в диметилформидных растворах методом «внутренней нормализации» (10–90% (мас.) воды) и по градуировочным зависимостям (0–90% (мас.) воды). Для определения содержания 0–4% (мас.) воды в ДМФА предложено использовать газохроматографический метод «стандартных добавок».

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 9 назв.

УДК 661.123

Стасевич, О. В. **Экстракционные способы выделения лигнансодержащих композиций из семян льна масличного** / О. В. Стасевич, С. Г. Михаленок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 48–51.

Данная статья посвящена выделению из семян льна масличного (*Linum usitatissimum*) лигнансодержащих фракций, основным компонентом которых является (+)-[2R,2'R]-бис[(4-гидрокси-3-метоксифенил)-метил]-1,4-бутандиол-бис(β-глюкопиранозид), или диглюкозид секоизоларицирезинола (SDG). Авторами статьи был проанализирован большой объем литературных данных, который позволил разработать методику экстракционного выделения экстрактов диглюкозида секоизоларицирезинола. Данный способ выделения позволяет быстро и с высоким выходом получать SDG-содержащие экстракты. Он реализован с применением экологически безопасных растворителей и сырья, произрастающего на территории Республики Беларусь.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 13 назв.

УДК 665.6

Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы / А. И. Юсевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 52–57.

На основе анализа научно-технической, патентной литературы, технологической структуры нефтеперерабатывающих заводов установлено, что проблема утилизации тяжелых нефтяных остатков первичных и вторичных процессов на НПЗ Беларуси, ближнего и дальнего зарубежья обусловлена необходимостью снижения доли малоценных высоковязких, высокосернистых, высокозольных топочных мазутов в структуре товарной продукции. Для решения указанной проблемы в современной нефтепереработке предлагается комбинировать процессы термодеструкции, гидрогенолиза и газификации тяжелых остатков. Исходя из особенностей технологической структуры НПЗ Республики Беларусь, обоснована целесообразность повышения эффективности переработки нефтяных остатков путем совершенствования процесса висбрекинга. Показано, что интенсификация термолиза тяжелых нефтяных фракций возможна за счет использования активирующих добавок химических соединений.

Ил. 1. Библиогр. – 21 назв.

УДК 665.7:541.182

Исследование ассоциативных структур нефти и битума / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 58–60.

Определены кинематическая вязкость, энергия активации вязкого течения, относительная степень агрегирования растворов мальтенов нефти и битума в н-гексане в интервале температур 25–40°C. Установлено, что мальтены, выделяемые из битума, в сравнении с мальтенами нефти образуют растворы с более высокой степенью агрегирования. По-видимому, это обусловлено рядом причин: изменением интенсивности взаимодействий между частицами, более высокой средней молекулярной массой мальтенов битума, отличной структурой ассоциатов мальтенов. Представленную методологию исследования можно использовать для регулирования степени агрегации отдельных групп нефтяных систем.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 665.637.73

Грушова, Е. И. **Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов** / Е. И. Грушова, Е. В. Михалева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 61–63.

Выполнены исследования, направленные на совершенствование технологии процессов депарафинизации. Изучено влияние новых добавок-модификаторов, используемых в процессе холодной депарафинизации, на свойства депарафинированных рафинатов и выделяемых гачей. Установлено, что подбором химической природы и расхода добавки-модификатора можно положительно влиять на свойства не только депарафинированного рафината, но и парафинового концентрата (гача, петролатума). Показаны преимущества исследуемых добавок по сравнению с известным реагентом.

Табл. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 678.675

Влияние алмазосодержащей шихты на свойства ненаполненных эластомерных композиций / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 64–66.

Исследовано влияние алмазосодержащей шихты на технологические и технические свойства вулканизатов на основе каучуков общего назначения СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15. Выявлено, что введение модифицирующей добавки приводит к изменению вязкости по Муни резиновых смесей, а также кинетики вулканизации эластомерных композиций, причем наименьшее изменение данных показателей наблюдается при введении нанодобавки в количестве 0,01 и 0,2 мас. ч. Установлено, что при введении высокодисперсной добавки в эластомерные композиции наблюдается некоторое увеличение условной прочности при растяжении резин и эластических свойств вулканизатов, при этом показатель твердости практически не изменяется.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.675

Кинетика вулканизации эластомерных композиций с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 67–70.

Целью исследования было изучение влияния углеродных наноматериалов на кинетику вулканизации резиновых смесей. Объектами исследования были резиновые смеси для производства формовых резинотехнических изделий на основе каучуков БНКС-18А и БНКС-28АМ, а также шинные резиновые смеси различного назначения. Объекты исследования различались также составом вулканизирующей системы: применялись «эффективная», «полуэффективная», серная, содержащая ускоритель сульфенамидного класса, и смоляная вулканизирующие системы. В результате исследований были выявлены характер изменений кинетических кривых вулканизации исследуемых резиновых смесей, а также зависимость оптимального времени и скорости вулканизации от дозировки углеродного наноматериала. Установлено, что введение углеродного наноматериала в определенной дозировке способствует получению резин с улучшенными техническими свойствами.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.042

Наполненные стабилизированные композиции полиолефинов / Л. А. Попова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 71–74.

В публикации внимание уделено наполненным композициям полиэтилена. Введение в полимерную фазу волокнистых веществ неорганической природы осуществлялось нами для повышения физико-механических свойств. В статье рассматривается проблема возможности защиты полимеров от неблагоприятных воздействий таких факторов, как кислород воздуха, солнечный свет, влага, тепло. Стабилизация достигалась путем введения в композицию небольших количеств химических соединений, препятствующих протеканию термо- и фотоокислительной деструкции и называемых стабилизаторами. Исследования были посвящены выявлению добавок, обладающих наилучшей стабилизирующей способностью для наполненных систем, и выбору оптимальных концентраций стабилизаторов. Установлено, что в качестве стабилизаторов для предотвращения деструкции могут быть использованы 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1H)-пирозол и 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилendioксифенил)-4,5-дигидро-(1H)-пирозол.

Табл. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.042

Стабилизирующая активность соединений различной химической природы в композициях полиолефинов / Л. А. Попова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 75–78.

Статья посвящена изучению стабилизирующей эффективности различных соединений в композициях полиолефинов. Производилась предварительная оценка совместимости стабилизаторов с полиэтиленом. Показано влияние вводимых добавок на способность к сохранению физико-механических свойств композиций после фотоокислительного старения. Были определены относительное удлинение при разрыве и прочность при растяжении для исследуемых композиций. Приведены также спектральные исследования композиций полиэтилена. Результаты исследований сравнивались с результатами, полученными для композиций на основе промышленного стабилизатора Бензона ОА. При введении данных соединений в полиэтилен физико-механические свойства композиций остаются на достаточно высоком уровне после УФ-облучения. Установлено, что в качестве стабилизатора против фотоокислительной деструкции могут быть использованы 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1H)-пирозол и полидисульфид оксалилдигидразина.

Табл. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 678.675

Изменение свойств гетероцепных полимеров при обработке исходных гранул коллоидными растворами диоксида кремния / А. Ф. Мануленко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 79–81.

Исследовано влияние коллоидных растворов диоксида кремния на физико-механические и технологические свойства ПА6. Показано, что насыщение исходных высушенных до остаточной влажности 0,15% гранул ПА6 1–5%-ными коллоидными растворами диоксида кремния перед переработкой в изделие методом литья под давлением приводит к значительному повышению служебных характеристик разработанных композиционных материалов. Это позволит расширить область применения модифицированного ПА6 как конструкционного материала.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 544.47:544(342+344)

Щербина, А. Э. **Новые катализаторы для синтеза стереорегулярных полимеров** / А. Э. Щербина, И. В. Шуляк // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 82–84.

Взаимодействие пропилена с ди-инденил-ди-хлороцирконоценом протекает стереорегулярно, что приводит к образованию изотактического полипропилена. На осциллирующем катализаторе ди(2-фенилинденил)цирконоцене образуется блочный полипропилен, в молекуле которого чередуются изотактические и атактические блоки.

Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 667.633.263.3

Николайчик, А. В. **Модификация пигментированных промышленно производимых лакокрасочных систем углеродными наноматериалами отечественного производства** / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, И. К. Лещинская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 85–89.

Настоящее исследование посвящено модификации промышленно производимых в Республике Беларусь алкидных и меламиналкидных пигментированных ЛКМ наноуглеродными модификаторами отечественного производства. Были разработаны пентафталевые и меламиналкидные лакокрасочные материалы для создания высококачественных покрытий с улучшенными физико-механическими, деформационно-прочностными, адгезионными и защитными свойствами. Установлены закономерности влияния качественного и количественного содержания нанодобавок на технические характеристики пигментированных лакокрасочных материалов и покрытий. Результаты данного исследования позволяют продлить долговечность защищаемых лакокрасочными покрытиями поверхностей и могут с успехом применяться в машиностроении, гражданском и промышленном строительстве.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.4.046/048

Усс, Е. П. **Влияние теплоносителя на свойства вулканизатов** / Е. П. Усс, А. В. Касперович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 90–93.

Статья посвящена исследованию влияния термостатирования в среде жидкого теплоносителя на структуру и свойства вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука с пероксидной вулканизирующей группой. Для увеличения работоспособности резинотехнических изделий наряду с совершенствованием конструкций и технологии их изготовления большое значение имеет повышение качества резин. Для улучшения ряда физико-механических и эксплуатационных свойств резиновых изделий используют двухстадийные способы вулканизации эластомеров. В качестве теплоносителя был выбран полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400. Установлено, что наилучший комплекс свойств резин достигается при термостатировании в среде полиэтиленгликоля при 140°C в течение 60 мин. При этом образуется стабильная сетка прочных С–С-связей, которая обеспечивает низкий уровень накопления остаточной деформации сжатия.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 12 назв.

УДК 678.762.2-622.3

Влияние способа ввода ультрадисперсных модификаторов на свойства полиолефиновых термоэластопластов / И. В. Кузьмин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 94–96.

Статья посвящена изучению влияния способа ввода ультрадисперсных модификаторов на свойства полиолефиновых термоэластопластов (ТЭП). В качестве объектов исследования были выбраны полиолефиновые ТЭП, которые представляют собой этилен-октеновые блок-сополимеры с различным содержанием эластичных блоков, и вулканизаты резиновых смесей, используемых при изготовлении уплотнительных и защитных резинотехнических изделий. В ходе работы установлено, что при введении модификаторов в виде паст в полимерную матрицу происходит лучшее расслоение и дезориентация слоев модификатора, что и обуславливает увеличение уровня физико-механических показателей полученных композитов ТЭП. Наиболее эффективным способом введения ультрадисперсных наполнителей является введение модификаторов в полимерную матрицу (ТЭП) в виде пасты, поскольку достигается наиболее однородное диспергирование модификаторов в полимерной матрице и соответственно максимальное увеличение прочностных и усталостных характеристик получаемых композитов.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.762.2-622.3

Исследование термоэластопластичных композиций на основе функционализированного полиэтилена / Э. Т. Крутько [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 97–99.

Получение термопластичных эластомеров (ТЭП) методом «динамической вулканизации» является одним из перспективных направлений создания новых перспективных материалов для резинотехнических изделий (РТИ). Дальнейшее расширение применения ТЭП в производстве РТИ связано с разработкой новых видов термопластичных материалов с уникальными свойствами. Введение в состав модифицирующего низкомолекулярного полиэтилена полифункционального реагента – МФБМК, содержащего карбоксильные группы и неопределенные связи, позволило улучшить более чем вдвое сопротивление раздиру, эластичность по отскоку; почти на 25% истираемость известного материала. Показано, что при этом почти вдвое снижается оптимальное время вулканизации при 143°C (с 20 до 10–14 мин).

Табл. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 678.065.004.8

Использование отходов резиновой промышленности для создания новых резинотехнических изделий / Р. М. Долинская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 100–102.

В работе исследовалась возможность изготовления полимерных композиционных материалов для плит напольных цветных, в которых бы в качестве полимерной матрицы использовались отходы резиновой промышленности – регенерат и резиновая крошка. Показано, что плиты напольные цветные необходимо делать из тонкого (~2 мм) эластомерного цветного слоя, в состав которого входит каучук – 10–15% от всего количества полимера, остальное – регенерат и резиновая крошка, и массива черного цвета, изготовленного из полимерной композиции с использованием отходов производства. Два слоя – эластомерный цветной и массив – нужно сдублировать. Полученные напольные цветные плиты можно использовать в качестве полов в производственных помещениях и как покрытия на спортивных площадках.

Табл. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.01

Проблемы применения отечественного полиэфирного корда в шинном производстве / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 103–106.

Комплекс характеристик полиэфирных волокон делает их перспективным материалом для корда, применяемого в каркасе легковых и легкогрузовых шин. Недостаток полиэфирного корда заключается в том, что его невозможно обрабатывать обычными латексно-резорциноформальдегидными составами ввиду низкой адгезии к резине. Необходимость монолитности резинокордных систем обусловила создание технологии пропитки кордных тканей составами, обеспечивающими достаточную связь между резинокордными элементами изделий. В результате исследований выявлено, что применение пропиточного состава на основе винилпиридинового латекса с повышенным содержанием резорциноформальдегидной смолы обеспечивает наилучшую прочность связи резины с полиэфирным кордом. Установлено, что полиэфирный корд, выпускаемый на ОАО «Могилевхимволокно», обладает необходимым комплексом свойств, позволяющим обеспечивать высокие адгезионные характеристики резины с кордом при нормальных условиях и при 120°C.

Табл. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.762.213.453.2

Сопоставление эксплуатационных свойств резин на основе каучуков специального назначения / Ю. В. Коровина, Е. И. Щербина, Р. М. Долинская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 107–109.

В статье проведено сопоставление свойств каучуков специального назначения. Показано, что по совокупности эксплуатационных свойств наиболее перспективным является гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНК). Плотная сетка прочных углерод-углеродных связей пероксидных вулканизатов ГБНК обеспечивает создание жесткого каркаса эластомерной матрицы, устойчивого к внешним нагрузкам. Такие вулканизаты целесообразно использовать в условиях действия повышенных температур и высоких статических нагрузок. Серные вулканизаты ГБНК характеризуются редкой сеткой легко перестраивающихся сульфидных связей, что обуславливает высокие эксплуатационные свойства изделий при динамических нагрузках.

Табл. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 678.074

Особенности переработки полиолефиновых термопластичных эластомеров методом экструзии / А. Г. Мамедов [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 110–112.

Статья посвящена изучению особенностей переработки полиолефиновых термопластичных эластомеров методом экструзии. В процессе работы нами была исследована серия полиолефиновых термоэластопластов (ТЭП) (сополимер этилена и октена), изучение физико-механических показателей которых показало, что у этих полимеров высокие прочность, эластичность, износостойкость, прозрачность, стойкость к атмосферным и погодным явлениям, усталостная выносливость при многократных растяжениях. Отработаны технологические параметры, используемые при наладке процесса экструзии труб. Установлено влияние полимерной фазы, вулканизирующих агентов, наполнителей и пластификаторов на физико-механические показатели ТЭП. Отработаны значения технологических параметров и рецептурные составы термопластичных композиций на основе полимеров с различными энергиями когезии. Полиолефиновый ТЭП прошел токсиколого-гигиеническую экспертизу, согласно которой можно применять эти марки для изготовления изделий, контактирующих с питьевой водой и пищевыми продуктами.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.067

Ревяко, М. М. **Характеристика этапов цикла ротационного формования** / М. М. Ревяко, Е. З. Хрол // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 113–115.

В статье приведено описание основных этапов процесса ротационного формования. Указаны достоинства и недостатки этого процесса. Особое внимание уделено этапам загрузки материала, нагревания, охлаждения и извлечения изделия. Приведены основные параметры процесса и характеристики материала, которые наиболее значительно влияют на ход процесса. Кроме того, рассмотрено изменение температуры формы и материала в течение стадий нагревания и охлаждения.

Ил. 2. Библ. – 3 назв.

УДК 678.27.3

Ревяко, М. М. **Металлополимерные материалы с высоким содержанием наполнителя** / М. М. Ревяко, О. М. Касперович, В. В. Яценко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 116–118.

Поскольку металлополимерные материалы на сегодняшний день широко используются во многих отраслях промышленности, особенно при осуществлении ремонтных работ металлических деталей, статья посвящена разработке рецептуры и изучению некоторых физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и металлических порошкообразных наполнителей, в частности медного, алюминиевого, железного и цинкового, полученных в НИИ порошковой металлургии. Установлено, что при введении данных наполнителей композиция имеет хорошие физико-механические характеристики, отличную адгезионную способность и низкую усадку, что позволяет использовать предлагаемые композиции по целевому назначению.

Табл. 8. Библиогр. – 3 назв.

УДК 685.31

Хацкевич, И. К. **Особенности проведения экспертизы на изделия со следами эксплуатации** / И. К. Хацкевич, А. А. Войтехович, С. А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 119–121.

Показано, что обувь – это одна из групп товаров, потребность в которой всегда остается актуальной. С учетом товароведческой практики дан анализ критериев проведения экспертизы обуви. Представлена классификация наиболее распространенных дефектов, возникающих при эксплуатации обуви. Проведена сравнительная оценка влияния различных производственных факторов на качество мужской обуви, выпускаемой на предприятиях Республики Беларусь. Детально проанализированы различия в экспертной оценке качества новой обуви и со следами эксплуатации.

Библиогр. – 10 назв.

УДК 678.067

Прокопчук, Н. Р. **Эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе модифицированного вторичного полипропилена** / Н. Р. Прокопчук, А. Ф. Мануленко, Д. В. Тимофеева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 122–124.

Статья посвящена созданию композиционных материалов на основе вторичного полипропилена (ПП), полученного из технологических отходов и модифицированного полимерными добавками, а также созданию материалов на основе смесей ПП со стиролосодержащими полимерами. Приведены результаты исследований некоторых служебных и технологических характеристик полученных композиций – изменения ударной вязкости, прочности при растяжении и относительного удлинения в зависимости от природы и содержания модификатора. Доказано, что введение небольшого количества модификатора приводит к значительному улучшению физико-механических свойств вторичного ПП, а также смесей ПП со стиролосодержащими полимерами.

Полученные результаты работы могут быть использованы при создании композиционных материалов на основе вторичных полимеров, а также на основе смесей вторичных полимеров без предварительного разделения по химической природе.

Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 621.64

Радченко, Ю. С. **Оценка последствий аварий на автозаправочных станциях** / Ю. С. Радченко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 125–129.

В работе изложены результаты комплексного исследования по оценке нежелательных последствий чрезвычайных ситуаций взрывного характера на автозаправочных станциях. Рассмотрены условия возникновения и возможные сценарии развития аварий на АЗС. Приведены результаты расчетов зон поражения и величины индивидуальных рисков.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 621.928

Исследование процессов подготовки рециклинга отходов пленки акрилонитрилбутадиенстирола с поливинилхлоридом с включениями пенополиуретана / Д. И. Чиркун [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 130–132.

В статье представлены материалы по исследованию процессов подготовки рециклинга отходов, состоящих из смесевой композиции АБС + ПВХ и ППУ. Проведен анализ проблемы повторного использования отходов производства вышеуказанных полимерных материалов. Обоснована целесообразность внедрения перед процессом пневмокласификации смеси полимеров на отдельные компоненты стадии отслаивания пленки АБС + ПВХ от ППУ. Приведены результаты совместных экспериментальных исследований по обработке смеси полимеров на полупромышленной модели отслаивающей машины и разделению в воздушном гравитационном классификаторе. На основании опытных данных определены оптимальные режимы работы оборудования, подобраны технологические параметры с учетом требований по объему перерабатываемых отходов.

Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.027

Спиглазов, А. В. **Моделирование процесса пропитки тканых материалов линейно-вязкой жидкостью** // А. В. Спиглазов, Е. И. Кордикова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 133–135.

В статье представлены материалы по исследованию процессов пропитки тканых материалов на основе стеклянных нитей модельной жидкостью с вязкими свойствами, аналогичными свойствам типовых термореактивных смол. Проведен анализ механизма заполнения пористой среды сформированной тканой структурой, выявлены влияющие факторы. Установлена целесообразность использования метода конечных элементов для описания межслоевого течения связующего, даны рекомендации по описанию расчетной модели. Предложено использовать в качестве расчетной модели модифицированную теорию теплопроводности ортотропного тела, представлено обоснование замены физических констант на характеристики структуры и свойства жидкости. Приведены результаты расчета продолжительности пропитки для модельных дисковых образцов малой толщины в зависимости от вязких свойств связующего и давления впрыска. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных параметров, дано заключение о достоверности расчетной модели.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.027

Кордикова, Е. И. **Поведение тканого наполнителя при пропитке под давлением** / Е. И. Кордикова, А. В. Спиглазов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 136–138.

Исследовано поведение стекловолоконного материала под нагрузкой и получены зависимости изменения пористости и содержания наполнителя от давления уплотнения. Показано, что при давлении уплотнения 0,6 МПа степень уплотнения достигает максимального значения. На физической модели исследован процесс течения жидкости в поровом пространстве. Показано, что коэффициенты проницаемости системы не остаются постоянными и зависят от таких факторов, как направление течения (основа, уток), время течения, степень наполнения, давление подачи и вязкость жидкости.

Полученные значения коэффициентов проницаемости системы можно использовать при математическом моделировании течения жидкой среды через поровое пространство в расчетах времени пропитки наполнителя для реальных конструкций.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 2 назв.

УДК 544.022.8

Исследование процессов структурообразования в битумополимерных композициях на основе эпоксидной смолы / О. Н. Опанасенко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 139–142.

Изучено влияние количества добавки аминного типа, усиливающей адгезию битума к каменным материалам, на кинетику набора пластической прочности композиционной добавки в битум на основе эпоксидной смолы и на структурно-реологические характеристики битумополимерных композиций. Установлено, что повышение прочностных и вязкоупругих свойств битумополимерных композиций связано с протеканием химической реакции между композиционной химической добавкой и поверхностно-активным веществом (адгезионная присадка аминного типа) с образованием трехмерной решетки в структуре битума. Формирование структуры в битумополимерной композиции на основе эпоксидной смолы регулируется температурным воздействием.

Табл. 5. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 547.512+547.323+547.26+577.19

Прохоревич, К. Н. Использование индивидуальных энантиомеров кислоты Мошера для установления стереоизомерного состава 3,7-диметилтридекан-2-олов и 3,7-диметилпентадекан-2-олов / К. Н. Прохоревич, А. В. Бекиш // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 143–147.

В статье описаны результаты определения энантиомерного избытка ряда первичных и вторичных спиртов методом анализа неперекрывающихся сигналов соответствующих диастереомеров, полученных путем реакции исследуемых соединений с кислотой Мошера. Показано, что данный подход можно использовать для установления энантиомерной чистоты приведенных соединений до 99,5%. Дан критический обзор применяющихся в настоящее время способов анализа энантиомерной чистоты. Обсуждены преимущества и недостатки выбранного метода. Приведены ¹H ЯМР-спектры полученных диастереомеров в аналитической области.

Ил. 5. Библиогр. – 28 назв.

УДК 547.724.1

Шевчук, М. О. Особенности образования фурфурола из ксилозы под действием растворов уксусной кислоты / М. О. Шевчук, Е. П. Шишаков, М. А. Зильберглейт // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 148–152.

Приведена динамика образования фурфурола из концентрированных растворов ксилозы под действием растворов уксусной кислоты при температуре 190°C в стационарных условиях. Установлено, что выход фурфурола уменьшается при увеличении концентрации ксилозы в исходном дегидратируемом растворе; выход фурфурола зависит от концентрации глюкозы, содержащейся в дегидратируемом растворе. Уменьшение выхода фурфурола при повышенной температуре связано с его взаимодействием с ксилозой, глюкозой или продуктами их распада. Подтверждением этому служит эксперимент с нагреванием растворов фурфурола в присутствии уксусной кислоты.

Ил. 5. Библиогр. – 10 назв.

УДК 547.84:544.183.26

Голуб, Н. М. Внутримолекулярные перегруппировки в карбениевых катионах симметрично замещенных диоксоланов / Н. М. Голуб, А. И. Боричевский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 153–157.

В работе исследовались внутримолекулярные миграции в ионах, образующихся при нуклеофильном гидролизе 2-замещенных диоксоланов. Показана возможность протекания реакций щелочного гидролиза путем осуществления миграции водорода в рассматриваемых ионах. Корректное воспроизведение геометрических и энергетических характеристик осуществлялось в стандартной параметризации приближения МПДП (NDDO) и вычисления ССП в валентно-расщепленных базисах.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 631.547:581.19:633.521

Молекулярно-генетическая структура генов целлюлозосинтазы и их роль в формировании клеточных стенок растений / З. Е. Грушецкая [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 158–160.

Целью данной работы явилось создание специфических кДНК маркеров к генам *CesA-1* и *CesA-6*, кодирующим соответствующие субъединицы целлюлозосинтазы льна. Разработаны две пары специфических праймеров к фрагментам *CesA-1* и *CesA-6* генов на основании сравнения нуклеотидных последовательностей шести EST-фрагментов льна, полученных из GenBank (EF409998-EF410000, EF214742-EF214744). Амплифи-

кация кДНК растений льна, находящихся на стадии быстрого роста, со специфическими праймерами к генам *CesA-1* и *CesA-6* позволила идентифицировать фрагменты ожидаемого молекулярного размера (201 и 300 п. н. соответственно). Идентичность полученных ПЦР-фрагментов ожидаемым EST-локусам была подтверждена секвенированием. Разработанные маркеры могут быть использованы для идентификации генов *CesA-1* и *CesA-6* льна и оценки уровня их экспрессии с помощью количественной Real-time PCR.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 12 назв.

УДК 633.854.54:631.524.84

Роль генетических и средовых факторов в изменчивости биохимического состава семян льна масличного / С. И. Вакула [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 161–165.

Проведен сравнительный анализ содержания липидов и отдельных жирных кислот в семенах 25 сортов льна масличного урожая двух лет вегетации. Выявлена средовая изменчивость биохимического состава семян льна масличного, определены признаки, в наибольшей степени подверженные влиянию условий среды. Наличие корреляционной зависимости содержания исследуемых веществ в семенах сортов льна масличного разных лет вегетации свидетельствует о высокой генотипической обусловленности данных признаков. Для классификации сортов по исследуемым параметрам применен метод главных компонентов.

Табл. 1. Ил. 8. Библиогр. – 10 назв.

УДК 578.32:578.81

Райский, А. П. Биоразнообразие и идентификация распространенных на молочных комбинатах Беларуси лактофагов / А. П. Райский, С. Н. Шпилевский, Н. А. Белясова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 166–168.

В работе представлены результаты идентификации коллекционных бактериофагов, выделенных из молочнокислых продуктов, произведенных на молочных комбинатах различных регионов Республики Беларусь. Исследованы молекулярно-генетические особенности 23 вирулентных фагов бактерий *Lactococcus lactis* с помощью таких методов, как мультиплекс ПЦР-анализ и трансмиссионная электронная микроскопия вирионов. Показано, что лактофаги, в наибольшей мере распространенные на территории Беларуси, относятся к видам с2 (17 из 23), 936 (3 из 23) и P034 (3 из 23), фагов вида P335 обнаружено не было. Анализ заквасочных штаммов показал, что некоторые из них являются лизогенными и содержат в хромосоме ДНК фагов P335. В работе также обсуждено географическое распространение бактериофагов лактококков на территории Республики Беларусь.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 579.861;576.8

Игнатовец, О. С. Роль бактериальных дегалогеназ в деградации хлорсодержащих ароматических ксенобиотиков / О. С. Игнатовец, В. Н. Леонтьев // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 169–172.

Представлены результаты исследований деградации хлорсодержащих ароматических ксенобиотиков ферментными системами бактерий рода *Pseudomonas*. Разработан метод определения дегалогеназной активности. С помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии идентифицированы продукты трансформации 2-хлорфенола. Предложен возможный механизм деградации анализируемых ксенобиотиков ферментными системами бактерий рода *Pseudomonas*.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

УДК 614.484

Игнатенко, А. В. Изучение образования биопленок бактерий и оценка их устойчивости к биоцидам / А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 173–176.

В статье рассматриваются вопросы анализа влияния биоцидных веществ на биопленки микроорганизмов. Цель работы – сравнение жизнеспособности бактерий в жидкой среде и в составе биопленок при воздействии биоцидных веществ. Предложено использовать редуктазный метод для характеристики поведения микроорганизмов в составе биопленок и в водной среде. Описана процедура получения биопленок, определения содержания клеток в биопленке, оценки редуктазной активности микроорганизмов. Проведенный анализ влияния биоцидов на клетки в водной среде показал, что наряду с уменьшением физиологической активности клеток наблюдается ассоциация микроорганизмов, а также присутствие клеток в некультивируемом состоянии. При изучении влияния биоцидов на биопленки микроорганизмов установлено, что устойчивость клеток в них возрастает на порядок и зависит от вида биоцида, его концентрации и возраста биопленки.

Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 577.15.151

Флюрик, Е. А. **Индукция биосинтеза внеклеточного фермента тиолоксидазы микроорганизмами** / Е. А. Флюрик, В. Н. Леонтьев // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 177–180.

Статья посвящена изучению индукции биосинтеза внеклеточной тиолоксидазы мицелиальным штаммом *Trichoderma viride* Ф-84. Штамм выделен из загрязненного меркаптанами образца почвы газораспределительной станции. В работе представлен алгоритм исследования биосинтеза фермента. Изучен рост данного штамма на синтетической и натуральной средах при поверхностном и глубинном способах культивирования. В статье представлены профили элюирования белков культуральной жидкости, полученные при разных способах культивирования. Установлено, что внеклеточная тиолоксидаза является индуцибельным ферментом. Показано, что в качестве индуктора биосинтеза тиолоксидазы выступают меркаптаны. С помощью гель-хроматографии определена молекулярная масса внеклеточной тиолоксидазы штамма *Trichoderma viride* Ф-84.

Ил. 5. Библиогр. – 5 назв.

УДК 631.547.1:581.19:633.521

Биологически активные добавки на основе секоизоларицирезинола диглюкозида из семян льна масличного / Е. В. Феськова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 181–183.

Исследованы семена льна масличного Gold Flax урожая 2006 г. коллекции Института генетики и цитологии НАН Беларуси, а также импортные коммерческие фитопрепараты на основе лигнанов из семян льна масличного, имеющие торговые названия High lignan flaxseed oil (Канада), Flax lignan (Канада), Enriched flax oil (США). Для количественного определения SDG в семенах льна масличного и в импортных фитопрепаратах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии использовали новую подвижную фазу ацетонитрил : вода с содержанием муравьиной кислоты 0,1%. Разработано два подхода получения обогащенных SDG фракций. В ходе исследования определено содержание SDG в импортных фитопрепаратах и во фракциях оболочек семян льна масличного, полученных двумя разными способами.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 614.484

Игнатенко, А. В. **Методы анализа адаптационных свойств микроорганизмов** / А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 184–186.

Статья посвящена проблеме адаптации микроорганизмов к антимикробным веществам. Цель работы – оценка методов культивирования микроорганизмов в агаре для характеристики их адаптационных свойств. Проведенный анализ показал, что адаптация микроорганизмов к антисептикам сопровождается увеличением численности культивируемых форм клеток, снижением их чувствительности и повышением устойчивости. Установлено, что скорость адаптации микроорганизмов уменьшается с ростом концентрации антисептика. Существует предельная граница устойчивости клеток к биоцидам, выше которой физиологическая адаптация клеток невозможна. Методы выращивания микроорганизмов в агаре не позволяют изучать некультивируемые формы клеток, обладают повышенной длительностью и трудоемкостью, что вызывает необходимость разработки более эффективных инструментальных методов анализа адаптационных свойств микроорганизмов.

Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 631.547:581.19:633.521

Агробактериальная трансформация сортов льна-долгунца / С. В. Кубрак [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 187–189.

Процесс получения генетически измененных организмов относится к активно развивающимся направлениям биотехнологии сельскохозяйственных культур и позволяет более целенаправленно манипулировать с геномом высших растений. Результаты проведенного исследования показали, что условия культивирования растений *in vitro* и состав питательных сред были выбраны оптимально для успешного прохождения всех этапов агробактериальной трансформации льна-долгунца. На основе сорта льна-долгунца К-65, обладающего высокой регенерационной способностью в культуре *in vitro*, получены генетически модифицированные растения с гетерологичным геном бактериального фермента эндо- β -1,4-глюканазы (целлюлазы). Трансгенные линии будут использованы для изучения экспрессии целлюлазы в растительной клетке и выяснения роли данного фермента в процессе синтеза целлюлозы и механизме сборки полисахаридов клеточной стенки растений.

Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 547.772

Ковальчук, Т. А. **Исследование биологической активности некоторых новых функционально замещенных производных пиразола** / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 190–194.

В статье приведены результаты биологических испытаний новых производных ряда пиразола в отношении СВ1 и СВ2 рецепторов. Испытания проведены на клеточных препаратах с использованием радиолигандного метода. Показано, что синтезированные соединения способны связываться с обоими типами СВ рецепторов, при этом наилучшие результаты проявили 4-бензоил-5-метил-1-тозил-3-(2-фенилвинил)-1Н-пиразол и 4-метил-3-(2-фенилвинил)-1Н-пиразол. Полученные данные расширяют представления о взаимосвязи строения производных ряда пиразола с их биологической активностью и подтверждают перспективность дальнейшего исследования соединений этого класса.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 15 назв.

УДК 666.5:576.1

Куис, Л. В. **Накопление кислот в культуральной жидкости бактерий рода *Bacillus*** / Л. В. Куис, Р. М. Маркевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 195–198.

Цель данного этапа исследований заключалась в изучении накопления органических кислот в культуральной жидкости бактерий рода *Bacillus*: *Bacillus mucilaginosus*, штамма Г, выделенного из глины месторождения «Гайдуковка», и *Bacillus mycoides*. Для культивирования использовали синтетическую питательную среду. Для анализа применялись ТСХ- и ГЖХ-методы. Методом ТСХ в культуральных жидкостях *Bacillus mucilaginosus* и штамма Г восходящим элюированием на силикагелевых пластинах обнаружена винная кислота. Для ГЖХ-анализа использовали газовый хроматограф Hewlett Packard 4890 D с пламенно-ионизационным детектором. Методом добавочной пробы установлено, что во всех исследуемых культуральных жидкостях бактерий рода *Bacillus* содержатся следующие органические кислоты: летучие (муравьиная, уксусная); нелетучие: монокарбоновые (молочная, пировиноградная), дикарбоновые (щавелево-уксусная, щавелевая, янтарная, винная), трикарбоновые (лимонная).

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 631.547.1:581.19:633.521

ДНК-гетерогенность коллекции капусты белокочанной (*Brassica oleraceae* L.) на основе RAPD-маркеров / М. Н. Шаптуренко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 199–201.

Проведено изучение молекулярно-генетической гетерогенности коллекции селекционных образцов капусты белокочанной Института овощеводства с целью отбора полиморфных пар для гибридизации. Оценен ДНК-полиморфизм экспериментального материала на основе полимеразной цепной реакции с произвольными праймерами. Анализ ДНК-фингерпринтов позволил выполнить кластеризацию образцов капусты белокочанной и выделить полиморфные группы генотипов, которые рекомендовано использовать в гибридизации.

Ил. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 631.52:081:635.544.4

Создание нового исходного материала пшеницы посредством отдаленной гибридизации в трибе *Triticeae* / О. А. Орловская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 202–204.

С целью обогащения и улучшения генофонда *Triticum aestivum* для скрещивания с сортами мягкой пшеницы ($2n=42$) были привлечены тетраплоидные виды (*T. persicum*, *T. dicoccum*, *T. dicoccoides*, *T. dicoccoides* K5199, *T. polonicum*, *T. turgidum*, $2n=28$) и диплоидный вид *T. monococcum* ($2n=14$) рода *Triticum*. Проведено 34 комбинации скрещивания (из них 14 – прямых, 20 – обратных). Сородичи мягкой пшеницы выступали в роли как материнского, так и отцовского компонентов скрещивания, поскольку успех межвидовой гибридизации зависит не только от видов, вовлекаемых в гибридизацию, но и от направления скрещивания. Завязываемость зерновок колебалась в пределах 1,39–44,4%. Выявлено, что при скрещивании гексаплоидных ($2n=42$) и тетраплоидных ($2n=28$) пшениц оплодотворение протекает более успешно, когда опылителем является многохромосомный вид. Выполненность завязавшихся зерновок, как правило, выше в комбинациях, где тетраплоидные виды рода *Triticum* выступают в роли опылителя.

Табл. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 664.64.016.76

Травкина, С. Г. К вопросу о целесообразности нормирования микробиологических показателей сырья, применяемого в хлебопекарной промышленности / С. Г. Травкина, З. Е. Егорова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 205–209.

Изучен количественный состав микробиоты сырья и изменение его в процессе производства хлебов заварных сортов. Количественный состав микробиоты основных сырьевых ингредиентов колебался в широких пределах: от сотен тысяч до десятков миллионов КОЕ в 1 г продукта, при этом уровень микробиологической обсемененности образцов солода был на 1–2 порядка выше, чем исследованных проб хлебопекарной муки. В процессе получения заварного хлеба происходило снижение количества микроорганизмов в сырье и полу-

фабрикатах до уровня сотен – десятков сотен КОЕ в 1 г готового продукта. Доминирующей микробиотой заварных хлебов являлись дрожжевые микроорганизмы. Выявленная нежелательная микробиота была представлена бациллярными формами.

Табл. 1. Ил. 4. Библиограф. – 17 назв.

УДК 633.521:581.8

Сравнительный анализ качества волокна у подвидов льна культурного (*Linum usitatissimum* L.) / Т. В. Никитинская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 210–213.

Исследованы анатомо-морфологические характеристики 43 сортов льна культурного пяти подвидов (*subsp. elongatum*, *subsp. intermedium*, *subsp. humile*, *subsp. latifolium* и *subsp. crepitans*). Используемый нами комплексный подход, включающий методы электронной и световой микроскопии, позволяет не только получить данные о структурно-функциональных различиях клеток элементарных волокон, но также выявить корреляционные зависимости исследуемых параметров и особенности формирования волокна у подвидов льна культурного.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 667.613.5

Моргулец, Е. Н. Изучение биостойкости пленкообразующих веществ и эмалей на их основе / Е. Н. Моргулец, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 214–217.

Исследование посвящено изучению биостойкости пленкообразующих веществ и эмалей на их основе. Установлено влияние биоцида 2-п-октил-4-изотиазолин-3-она на биозащитные свойства нитроцеллюлозы, перхлорвиниловой смолы, натуральной олифы и эмалей на их основе. Выявлено, что в случае, когда пленкообразователь сам обладает фунгитоксичностью, суммарный эффект при введении биоцида может быть ниже, чем при использовании нейтральной в данном отношении смолы. Определены оптимальные концентрации биоцида в эмалях. Для полного ингибирования грибного роста необходимо вводить 0,1% биоцида в эмали на основе нитроцеллюлозы и перхлорвиниловой смолы, а также 0,3% в масляную краску на основе олифы. Биоцид 2-п-октил-4-изотиазолин-3-он увеличивает твердость покрытий на основе нитроцеллюлозной эмали и масляной краски, адгезию – на основе масляной краски.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 579.66.083.1.088.1:620.193.8

Антимикробные свойства наноструктурированных ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона / Л. И. Антоновская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 218–220.

Исследованы эксплуатационные характеристики и антимикробные свойства полуволоконных ультрафильтрационных мембран, содержащих различные биоцидные добавки, введенные в состав волокон альтернативными способами. Для оценки антимикробных свойств образцов мембран, отличающихся высокой степенью пористости и сложным характером поверхности, использован адсорбционный метод, позволяющий оценить степень их защищенности от колонизации бактериальными клетками. Показано, что наибольшей производительностью и лучшей задерживающей способностью характеризуются образцы мембран, полученные при объемном распределении бензоата полигексаметиленгуанидина в формовочной массе. Однако наилучшими антимикробными свойствами обладают образцы волокон, которые подвергались длительному фотохимическому восстановлению на поверхности ионов серебра. При электронно-микроскопическом исследовании образцов мембран выявлено уменьшение их микропористости в результате осаждения дисперсных осадков серебра.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 664.8.03

Шачек, Т. М. Изменение содержания нитратов в процессе хранения корнеплодов моркови / Т. М. Шачек, З. Е. Егорова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 221–225.

Промышленная переработка растительного сырья, а также снабжение населения ценными источниками витаминов и минеральных веществ осуществляется не только сразу после сбора урожая, но и на протяжении всего периода хранения овощей. В процессе хранения изменяется биохимический состав продукции, что приводит к снижению ее качества, а также может стать причиной возрастания уровня некоторых показателей безопасности. В данной статье представлены результаты исследования динамики нитратов в моркови разных ботанических сортов и геометрических размеров, выращенной сельскохозяйственными предприятиями Республики Беларусь в 2001–2006 гг. и хранившейся при стандартной и повышенной температурах окружающей среды.

Ил. 4. Библиогр. – 19 назв.

УДК 579.67:664.8

Динамика нитратов и нитритов в корнеплодах моркови, загрязненных нитратредуцирующим штаммом / З. Е. Егорова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 226–230.

Статья посвящена изучению динамики нитратов/нитритов в загрязненных нитратредуцирующими микроорганизмами корнеплодах моркови при их хранении. Полученные данные экспериментальных исследований подтвердили мнение ряда авторов о роли некоторых микроорганизмов в восстановлении и образовании нитратов/нитритов в процессе хранения овощного сырья. Вместе с тем не удалось выявить зависимость между степенью нитратредуцирующей способности микроорганизмов-загрязнителей и уровнем нитратов/нитритов в овощном сырье.

Табл. 2. Ил. 8. Библиогр. – 14 назв.

Ферментативная активность микроорганизмов рода *Bacillus* – изолятов из растительного сырья и продуктов его переработки / Н. В. Гончарова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 231–233.

Статья посвящена изучению ферментативной активности микроорганизмов рода *Bacillus*. Представлены результаты исследований сахаролитической, протеолитической, амилазной активности 78 штаммов бацилл, выделенных из растительного сырья белорусской зоны произрастания и пищевых продуктов на его основе. Показано, что степень выраженности ферментативной активности микроорганизмов варьирует для разных штаммов независимо от их видовой принадлежности.

Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 631.878:631.895

Леонтьева, Т. Г. Изучение агрохимических, физико-химических и сорбционных свойств природного сырья Республики Беларусь / Т. Г. Леонтьева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 234–238.

В работе представлены результаты исследований агрохимических, физико-химических и сорбционных свойств различных видов органического, органоминерального сырья и промышленных отходов. В результате исследований установлено, что использование торфа, сапропеля, гидролизного лигнина и минеральных добавок в определенных соотношениях позволит получать органоминеральные смеси с заданными свойствами.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. – 16 назв.

УДК 628.35:637.1

Моделирование процесса очистки сточной воды молокоперерабатывающего производства в анаэробных биореакторах различных типов / И. А. Ровенская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 239–242.

Исследован процесс анаэробной очистки сточной воды молокоперерабатывающего производства в проточных биореакторах трех типов, представляющих наибольший интерес для промышленного использования: в биореакторе с фиксированной насадкой и восходящим потоком жидкости, в биореакторе с гранулированным активным илом (комбинированный UASB-реактор) и в биосорбере с псевдоожиженным слоем частиц сорбента – активированного угля. Установлена высокая эффективность биосорбера, который обеспечивает требуемую степень очистки стока (70% по ХПК) при времени обработки сточной воды в аппарате 0,8 ч и нагрузке по деструктируемым загрязнениям 30,8 кг ХПК/(м³·сут). Показана возможность использования в производстве комбинированного биореактора на основе UASB-реактора, удельная производительность которого составляет 8,7 кг ХПК/(м³·сут).

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 10 назв.

УДК 628.356.39

Рымовская, М. В. Результаты испытаний биосорбционной технологии очистки химически загрязненного стока ОАО «Полимир» / М. В. Рымовская, Н. С. Ручай // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 243–245.

В настоящей работе представлены результаты опытной проверки технологического процесса биосорбционной очистки химически загрязненной сточной воды ОАО «Полимир» от соединений ряда нитрилов в условиях промышленной эксплуатации. Удельная производительность биосорбера по деструктированным загрязнениям составила 6–9 кг ХПК/(м³·сут), а скорость деструкции органических соединений ряда нитрилов в расчете на единицу массы активированного угля – 18 мг/(г·сут). Показана возможность эффективного функционирования биосорбера в производственных условиях при низкой температуре (около 20°C) и значительных колебаниях уровня загрязненности стока. Локальная очистка химически загрязненной сточной воды позволит снизить нагрузку на биологические очистные сооружения по соединениям ряда нитрилов, нормализовать окислительную способность активного ила и снизить затраты энергии на очистку общего объема сточных вод.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 664.8.03;634.11:581.19

Егорова, З. Е. **Изучение минерального состава растительной продукции методом капиллярного электрофореза** / З. Е. Егорова, А. Н. Никитенко, В. В. Михайлова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 246–250.

Статья посвящена изучению макроэлементного состава лекарственных трав и свежих яблок методом капиллярного электрофореза. Проведенные исследования показали, что данный метод может быть использован для измерения количественного содержания макроэлементов в растительном сырье. Среди изученных образцов лекарственных трав наиболее предпочтительным, исходя из содержания четырех измеряемых макроэлементов, были корни девясила высокого. Наиболее богаты калием, кальцием и натрием оказались плоды яблок сорта Антоновка обыкновенная. Самое близкое к оптимальному для усвоения организмом человека соотношение кальция и магния было обнаружено только у яблок сорта Белорусское малиновое.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 15 назв.

УДК 665.12;543.544

Волкович, А. Н. **Особенности жирнокислотного состава растительных жиров** / А. Н. Волкович, И. И. Глоба, И. В. Лайковская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 251–254.

Традиционные физико-химические показатели, такие как кислотное число, йодное число и другие характеристики, определяемые простыми способами химического анализа, в настоящее время уже недостаточны для решения технологических вопросов, для оценки качества жировых продуктов, идентификации их натуральности и т. д. Вследствие этого если раньше жирнокислотный состав оценивался как второстепенный показатель жира, то сейчас он воспринимается как наиболее достоверный критерий его пищевой ценности. Исследован ряд образцов растительных жиров, используемых в качестве сырьевых компонентов производства твердых и мягких маргаринов и кулинарных жиров. Показано существенное отличие образцов по ассортименту и количественному содержанию индивидуальных жирных кислот, что позволяет формировать жировые композиции с оптимальными свойствами.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 7 назв.

УДК 637.1:543.545:543.544

Ветохин, С. С. **Электрофоретические и хроматографические методы определения фальсификации молочных продуктов** / С. С. Ветохин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Вып. XVI. – С. 255–258.

Данная статья посвящена рассмотрению такой актуальной на сегодняшний день проблемы, как фальсификация молочных продуктов различными добавками. Обращено внимание на сравнительно новый вид фальсификации молока растительным белком. Указаны отрицательные аспекты употребления продуктов, содержащих сою. Здесь также рассмотрены методы, позволяющие определять фальсификаты, проводить оперативный контроль качества продукции. Так, описана возможность применения электрофоретических методов для анализа белков различной видовой специфичности. Широкие возможности для контроля качества представляют различные виды хроматографии, что также отражено в статье.

Табл. 1. Библиогр. – 13 назв.

УДК 637.1:543.257.5

Буцкий, В. В. **Кондуктометрические методы исследования** / В. В. Буцкий, С. С. Ветохин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Вып. XVI. – С. 259–262.

Данная статья посвящена кондуктометрическому методу исследований. Сфера применения метода очень широка, что отражено в статье (описаны возможности применения метода в различных отраслях). Актуальность метода для молочной промышленности заключается в его экспрессности, простоте оборудования и достаточно высокой точности и чувствительности, что немаловажно для предприятий, желающих быстро без больших затрат определять качество сырья. В статье описана природа электропроводности молока, прослеживается зависимость электропроводности молока от различных параметров. Благодаря этому существует возможность выявления случаев добавления в молоко-сырье воды, солей, сахара, обнаружения молока, полученного от больных животных. Метод дает возможность контролировать и технологический процесс.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 637.05:637.07

Ветохин, С. С. **Контрастность изображений биообъектов при измерениях методом счета фотонов** / С. С. Ветохин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 263–265.

В статье дан анализ общей схемы и описана работа счетчика фотонов и ее модификации для передачи изображений. Введено понятие и расчетная формула отношения сигнал / шум, которое применяется для описания его точностных характеристик в случае пуассоновской статистики отсчетов. Обсуждается применение

этой формулы при фотометрии контрастных сцен, например изображений биообъектов. Показано, что появление мертвого времени ведет к снижению отношения сигнал / шум и точности определения оптических контрастов.

Ил. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.5.066:620.193.8

Власова, Г. М. **Полифункциональная упаковка как фактор сохранения качества товарной продукции** / Г. М. Власова, С. А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 266–269.

В работе рассматривается актуальная проблема – разработка новых высокоэффективных средств защиты товарной продукции от биоповреждений. К их числу относятся полифункциональные полимерные упаковочные материалы с инсектицидным наполнителем. Показано, что такого рода материалы наряду с барьерной и механической функцией обеспечивают защиту упакованной продукции от порчи вредоносными насекомыми и их личинками. Авторами показано, что разработанные пленочные материалы являются эффективным, экологически безопасным и экономически выгодным средством защиты товаров непродовольственного назначения от биоповреждений. Использование полимерных упаковок нового типа позволит получить не только экономический, но и значительный экологический и социальный эффект.

Табл. 1. Библиогр. – 13 назв.

УДК 676.15

Соловьева, Т. В. **Исследование размола сульфатной бленой целлюлозы из эвкалипта** / Т. В. Соловьева, А. Н. Кашин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 270–274.

Изучено изменение макроструктуры мирового рынка целлюлозы и выявлены основные тенденции развития макроэкономических процессов рынка бленой товарной целлюлозы. Представлены результаты технологической проработки возможности использования бленой эвкалиптовой целлюлозы в композиции бумаги для офсетной печати. Отражены основные особенности морфологического строения древесины эвкалипта, влияющие на качество целлюлозы и бумаги из эвкалиптовой целлюлозы. Приведены результаты экспериментальных данных и результаты промышленной выработки бумаги для офсетной печати на УП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси массой 1 м² 65–70 г в период 18–22 октября 2007 г. Показано, что бленая сульфатная эвкалиптовая целлюлоза полностью пригодна для изготовления бумаги для печати при содержании ее в композиции бумаги 50%. Существует возможность увеличения содержания сульфатной эвкалиптовой целлюлозы в композиции бумаги до 90%.

Табл. 3. Ил. 5. Библиогр. – 7 назв.

УДК 674.617-41

Дубоделова, Е. В. **Особенности технологии древесноволокнистых плит, получаемых из древесины лиственных пород** / Е. В. Дубоделова, Д. В. Куземкин, Т. В. Соловьева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 275–279.

Настоящие исследования направлены на изучение влияния отдельных пород мягколиственной древесины и их смесей на физико-механические показатели получаемых древесноволокнистых плит. Изучены свойства основного компонента композиции плит – дефибраторной древесной массы. Эксперименты проведены с основными лесобразующими мягколиственными породами Республики Беларусь – березой, осиной, ольхой черной. Установлено, что использование этой древесины в исходном состоянии при получении древесноволокнистых плит технически нецелесообразно, что связано с их низкой прочностью. Химическая обработка древесной щепы перед дефибраторным размолотом карбамидом и щелоком от магний-бисульфитной варки целлюлозы с расходами 3% к а. с. в. позволяет повысить технические свойства древесной массы и, следовательно, прочность плит на величину до 30%. Результаты промышленных испытаний подтвердили это и показали возможность получения плит из древесины лиственных пород требуемого стандартом качества.

Табл. 5. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.026

Жолнерович, Н. В. **Исследование прочностных свойств мешочной бумаги** / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная, К. А. Лях // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 280–283.

Статья посвящена изучению свойств мешочной бумаги, проклеенной в нейтральной среде в присутствии упрочняющих добавок. Проведенные исследования позволили разработать способ изготовления мешочной бумаги с повышенными физико-механическими эксплуатационными свойствами, комплексная оценка которых осуществлялась по поглощению энергии при разрыве, разрывной длине образцов, жесткости при разрыве и модулю Юнга. Установлено, что применение в композиции мешочной бумаги упрочняющей добавки Melapret в количестве 0,13% от а. с. в. в сочетании с нейтральной проклейкой с использованием клеевой композиции ТМВС-2Н приводит к повышению прочности бумаги и позволяет достичь поглощения энергии при разрыве 72 Дж/м², разрывной длины

6500 м, модуля Юнга 3,1 ГПа и жесткости при разрыве 538 кН/м. Полученные данные могут быть использованы при совершенствовании технологии изготовления упаковочных видов бумаги и картона.

Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.024.7

Чубис, П. А. **Управление процессом наполнения клееных видов бумаги и картона** / П. А. Чубис, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 284–287.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что для придания бумаге и картону высоких показателей гидрофобности и прочности при одновременном обеспечении повышенной степени удержания наполнителя (не менее 80%) целесообразно применять раствор сульфата алюминия с рН 1,95 (содержит 100% ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$). При этом гексаакваалюминиевые ионы проявляют пептизирующее действие на коагуляты, что приводит к образованию мелкодисперсных и положительно заряженных проклеивающих комплексов в виде пептизированных частиц.

Для повышения эффективности процесса наполнения бумаги и картона, проклеенных талловой канифолью, модифицированной моноэтилцеллозольвмалеинатом, необходимо перевести процесс проклейки из традиционного режима гомотоагуляции в более экономичный режим гетероадагуляции пептизированных частиц, при котором степень удержания наполнителя повышается от 60 до 80%.

Ил. 4. Библиогр. – 11 назв.

УДК 676.017.28.3

Влияние фракционного состава волокнистой суспензии на ее бумагообразующие свойства / А. В. Костюкевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 288–291.

Целью работы является изучение влияния фракционного состава целлюлозной и макулатурной суспензий на их бумагообразующие свойства. Установлены зависимости влияния условий процесса размола целлюлозной и макулатурной массы на свойства образцов бумаги и картона, проклеенного в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц. Показано, что для повышения качества (гидрофобность и прочность) клееных видов бумаги и картона необходимо увеличивать долю крупной и средней фракций. Это достигается управлением такими основными факторами процесса размола, как концентрация и степень помола.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 630.187.1.+630.551.52

Изменчивость состава эфирных масел хвои в роду *Pinus* / С. И. Шпак [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 292–296.

Изучен компонентный состав эфирных масел хвои 11 видов сосен, произрастающих на территории Центрального ботанического сада НАН Беларуси.

Установлено, что между составами монотерпенов эфирных масел отдельных видов не наблюдается качественного различия, различен лишь их количественный состав; составы кислородсодержащих и сесквитерпенов отличаются не только количественно, но и качественно.

Показано, что для анализа химического состава эфирных масел хвои сосен наряду с хроматографическим методом возможно использование метода спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 13 назв.

УДК 674.617-41

Сокращение расхода тепла при пропаривании щепы за счет использования древесины лиственных пород / Е. В. Дубоделова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 297–299.

Настоящие исследования направлены на изучение возможности сокращения расхода тепловой энергии на размол древесной щепы за счет использования в технологии древесной массы приема химического активирования древесины и полного перехода с дефицитного и дорогостоящего древесного сырья хвойных пород на малоценное мягколиственное. В качестве активатора древесины мягколиственных пород, широко произрастающих на территории Республики Беларусь, использован дешевый, нетоксичный, высокорекреационноспособный реагент – карбамид. Представленные в статье тепловые расчеты показали, что при снижении температуры пропаривания древесной щепы на 20°C затраты перегретого пара на выпуск 1 т древесной массы, получаемой на дефибраторной установке, сокращаются на 12%. Установлено, что при этом качество древесных листовых материалов – бумаги, картона и древесноволокнистых плит, где широко применяется этот волокнистый полуфабрикат, остается достаточно высоким.

Табл. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 676.1.023.6

Использование природных карбонатных наполнителей в производстве печатных видов бумаги / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 300–304.

Проведено модифицирование природного карбонатного наполнителя для бумаги в виде мела растворами катионных крахмалов различной степени замещения. Исследовано влияние параметров процесса модифицирования мела на его электрокинетические свойства и гранулометрические характеристики.

Показано, что модифицирование мела вызывает более чем двукратное увеличение его гранулометрических характеристик. При этом с увеличением концентрации суспензии мела наблюдается более интенсивное увеличение радиуса его частиц. Установлено, что с увеличением степени замещения крахмала, не зависимо от концентрации суспензии мела, наблюдается более интенсивное увеличение его гранулометрических характеристик.

Опытно-промышленные испытания, проведенные в производственных условиях УП «Бумажная фабрика» Гознака, показали повышение удержания мела в структуре бумаги, увеличение ее зольности, белизны и непрозрачности при одновременном улучшении структурно-механических показателей за счет использования модифицированного наполнителя. Степень положительного влияния модифицированного наполнителя на свойства бумаги зависит от свойств используемого катионного крахмала, и условий проведения процесса модифицирования.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.1.023.6

Пенкин, А. А. **Влияние мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом, на печатные свойства бумаги** / А. А. Пенкин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 305–310.

Установлено, что модифицирование суспензии мраморного кальцита способствует повышению положительного значения ξ -потенциала его частиц с +4,8 до +12,7 мВ, при этом наиболее интенсивное повышение происходит при расходе катионного крахмала до 1,00%. Мраморный кальцит содержит частицы, обладающие ξ -потенциалом, противоположным по знаку его среднему значению, в количестве 14,7%. Установлено, что с увеличением степени замещения крахмала, не зависимо от концентрации суспензии кальцита, наблюдается менее интенсивное увеличение его гранулометрических характеристик.

Испытания, проведенные в производственных условиях УП «Бумажная фабрика» Гознака, показали существенное улучшение печатных свойств бумаги за счет использования мраморного кальцита, модифицированного раствором катионного крахмала.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 12 назв.

УДК 676.2.024.74.044:547.458.61

Горжанов, В. В. **Влияние технологических факторов на проклейку бумаги ферментированным крахмалом в клеильном прессе** / В. В. Горжанов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 311–314.

В настоящей статье приведены результаты исследований по влиянию распределения крахмала при поверхностной проклейке на свойства бумаги. Изучали распределение крахмала по толщине (z-направлении) и по поверхности листа бумаги. В процессе эксперимента использовали суспензии крахмала различной концентрации и вязкости. Вязкость суспензий изменяли путем модифицирования крахмала энзимами. Показано, что в процессе поверхностной проклейки бумаги распределение крахмала зависит от концентрации и вязкости его суспензии. Распределение крахмала оказывает существенное влияние на его количество, нанесенное при поверхностной проклейке, а также на свойства бумаги. На формирование свойств бумаги оказывает влияние как количество крахмала, так и его распределение.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 620.1

Темрук, В. И. **Применение метода пиролитической газожидкостной хроматографии для идентификации подделок документной бумаги** / В. И. Темрук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 315–318.

Разработана методика по определению подделок документной бумаги с использованием пиролитической хроматографии. Идентификация происходит с помощью метода распознавания образов хроматограмм продуктов пиролиза исследуемого и стандартного образца, характеристики которого хранятся в сформированной заранее базе данных.

Табл. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.02

Темрук, В. И. **Особенности технологии бумаги для печати документов** / В. И. Темрук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 319–324.

Выделены отличия технологии бумаги документной от технологии бумаги для печати массовых видов. Приведены результаты исследований по разработке композиции, наполнению бумаги мраморным кальцитом, модифицированным катионным крахмалом и поверхностной проклейке ферментированным крахмалом с гидрофобной добавкой и составом окисленный крахмал – поливиниловый спирт.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Кузьменок Н. М., Ковальчук Т. А., Кушнер М. А. Синтез 1-ацетил-3-(β -арилвинил)-пиразолов	3
Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Взаимодействие 3-фенилциклопентеноизоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте	8
Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Изучение реакции цикlopентеноизоксазолинов с бромноватистой кислотой	12
Флейшер В. Л., Бондаренко Ж. В., Ламоткин А. И. Синтез душистых веществ окислением спиртов методом Кори	17
Гайдукевич О. А., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Ламоткин С. А. Влияние кислорода на разложение метанольных растворов пероксида бензоила	21
Ламоткин С. А., Ламоткин А. И., Колногоров К. П., Чернышева Т. В., Скаковский Е. Д. Контроль получения амидосолей металлов на основе малеинизированной канифоли физико-химическими методами	26
Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., Леонтьев В. Н., Шутова А. Г. Динамика накопления и компонентный состав эфирного масла <i>Agastache rugosa</i> L.	30
Стасевич О. В., Михаленок С. Г. Применение гель-хроматографии для получения обогащенных фракций лигнана диглюкозида секоизоларицирезинола	34
Соловьева Т. В., Крутько Э. Т., Прокопчук И. Н. Химическая модификация карбамидоформальдегидных смол	38
Харитонович А. Г., Щербина Л. А., Геллер Б. Э. Газохроматографический анализ водных растворов диметилформамида	42
Стасевич О. В., Михаленок С. Г. Экстракционные способы выделения лигнансодержащих композиций из семян льна масличного	48
Юсевич А. И., Грушова Е. И., Тимошкина М. А., Прокопчук Н. Р. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы	52
Грушова Е. И., Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Шрубко А. О. Исследование ассоциативных структур нефти и битума	58
Грушова Е. И., Михалева Е. В. Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов	61
Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Вишневский К. В., Корженевский А. П., Гаманович Д. Н. Влияние алмазосодержащей шихты на свойства ненаполненных эластомерных композиций	64
Шашок Ж. С., Побединская Н. П., Прокопчук Н. Р., Митренкова С. Л. Кинетика вулканизации эластомерных композиций с углеродным наноматериалом	67
Попова Л. А., Прокопчук Н. Р., Яценко В. В., Кузьменок Н. М., Бутько Т. А. Наполненные стабилизированные композиции полиолефинов	71
Попова Л. А., Прокопчук Н. Р., Яценко В. В., Кузьменок Н. М. Стабилизирующая активность соединений различной химической природы в композициях полиолефинов	75
Мануленко А. Ф., Прокопчук Н. Р., Евсей А. В., Курило Е. М. Изменение свойств гетероцепных полимеров при обработке исходных гранул коллоидными растворами диоксида кремния	79
Щербина А. Э., Шуляк И. В. Новые катализаторы для синтеза стереорегулярных полимеров	82
Николайчик А. В., Прокопчук Н. Р., Лещинская И. К. Модификация пигментированных промышленно производимых лакокрасочных систем углеродными наноматериалами отечественного производства	85
Усс Е. П., Касперович А. В. Влияние теплоносителя на свойства вулканизатов	90
Кузьмин И. В., Долинская Р. М., Щербина Е. И., Лейзероник М. Е., Русецкий В. В. Влияние способа ввода ультрадисперсных модификаторов на свойства полиолефиновых термоэластопластов	94
Крутько Э. Т., Долинская Р. М., Щербина Е. И., Марусова Т. С. Исследование термоэластопластичных композиций на основе функционализированного полиэтилена	97

Долинская Р. М., Свицерская Т. Д., Щербина Е. И., Прокопчук Н. Р., Цыбульская Е. И. Использование отходов резиновой промышленности для создания новых резинотехнических изделий	100
Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Касперович А. В., Побединская Н. П., Васильев П. В., Каравацкая Г. Н. Проблемы применения отечественного полиэфирного корда в шинном производстве	103
Коровина Ю. В., Щербина Е. И., Долинская Р. М. Сопоставление эксплуатационных свойств резин на основе каучуков специального назначения	107
Мамедов А. Г., Долинская Р. М., Щербина Е. И., Русецкий В. В. Особенности переработки полиолефиновых термопластичных эластомеров методом экструзии	110
Ревяко М. М., Хрол Е. З. Характеристика этапов цикла ротационного формования	113
Ревяко М. М., Касперович О. М., Яценко В. В. Металлополимерные материалы с высоким содержанием наполнителя	116
Хацкевич И. К., Войтехович А. А., Ламоткин С. А. Особенности проведения экспертизы на изделия со следами эксплуатации	119
Прокопчук Н. Р., Мануленко А. Ф., Тимофеева Д. В. Эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе модифицированного вторичного полипропилена	122
Радченко Ю. С. Оценка последствий аварий на автозаправочных станциях	125
Чиркун Д. И., Ярмолик С. В., Левданский А. Э., Левданский Э. И. Исследование процессов подготовки рециклинга отходов пленки акрилонитрилбутадиенстирола с поливинилхлоридом с включениями пенополиуретана	130
Спиглазов А. В., Кордикова Е. И. Моделирование процесса пропитки тканых материалов линейно-вязкой жидкостью	133
Кордикова Е. И., Спиглазов А. В. Поведение тканого наполнителя при пропитке под давлением	136
Опанасенко О. Н., Крутько Э. Т., Островская Е. Ф., Лукша О. В., Щурко О. В. Исследование процессов структурообразования в битумополимерных композициях на основе эпоксидной смолы	139
Прохоревич К. Н., Бекиш А. В. Использование индивидуальных энантиомеров кислоты Мошера для установления стереоизомерного состава 3,7-диметилтридекан-2-олов и 3,7-диметилпентадекан-2-олов	143
Шевчук М. О., Шишаков Е. П., Зильберглейт М. А. Особенности образования фурфурола из ксилоты под действием растворов уксусной кислоты	148
Голуб Н. М., Боричевский А. И. Внутримолекулярные перегруппировки в карбениевых катионах симметрично замещенных диоксоланов	153

БИОТЕХНОЛОГИЯ

Грушецкая З. Е., Галиновский Д. В., Лемеш В. А., Леонтьев В. Н., Титок В. В. Молекулярно-генетическая структура генов целлюлозосинтазы и их роль в формировании клеточных стенок растений	158
Вакула С. И., Анисимова Н. В., Корень Л. В., Лайковская И. В., Титок В. В. Роль генетических и средовых факторов в изменчивости биохимического состава семян льна масличного	161
Райский А. П., Шпилевский С. Н., Беясова Н. А. Биоразнообразие и идентификация распространенных на молочных комбинатах Беларуси лактофагов	166
Игнатовец О. С., Леонтьев В. Н. Роль бактериальных дегалогеназ в деградации хлорсодержащих ароматических ксенобиотиков	169
Игнатенко А. В. Изучение образования биопленок бактерий и оценка их устойчивости к биоцидам	173
Флюрик Е. А., Леонтьев В. Н. Индукция биосинтеза внеклеточного фермента тиолоксидаза микроорганизмами	177
Феськова Е. В., Леонтьев В. Н., Титок В. В., Лайковская И. В., Жарский И. М. Биологически активные добавки на основе секоизоларицирезинола диглюкозида из семян льна масличного	181
Игнатенко А. В. Методы анализа адаптационных свойств микроорганизмов	184
Кубрак С. В., Хотылева Л. В., Игнатовец О. С., Титок В. В. Агробактериальная трансформация сортов льна-долгунца	187

Ковальчук Т. А., Кузьменок Н. М. Исследование биологической активности некоторых новых функционально замещенных производных пиразола	190
Куис Л. В., Маркевич Р. М. Накопление кислот в культуральной жидкости бактерий рода <i>Bacillus</i>	195
Шаптуренко М. Н., Якимович А. В., Печковская Т. В., Леонтьев В. Н., Хотылева Л. В. ДНК-гетерогенность коллекции капусты белокочанной (<i>Brassica oleraceae</i> L.) на основе RAPD-маркеров	199
Орловская О. А., Корень Л. В., Леонтьев В. Н., Хотылева Л. В. Создание нового исходного материала пшеницы посредством отдаленной гибридизации в трибе <i>Triticea</i>	202
Травкина С. Г., Егорова З. Е. К вопросу о целесообразности нормирования микробиологических показателей сырья, применяемого в хлебопекарной промышленности	205
Никитинская Т. В., Богдан В. З., Лугин В. Г., Титок В. В. Сравнительный анализ качества волокна у подвидов льна культурного (<i>Linum usitatissimum</i> L.)	210
Моргулец Е. Н., Прокопчук Н. Р., Гончарова И. А. Изучение биостойкости пленкообразующих веществ и эмалей на их основе	214
Антоновская Л. И., Петреня И. С., Белясова Н. А., Браницкий Г. А., Тарасевич В. А. Антимикробные свойства наноструктурированных ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона	218
Шачек Т. М., Егорова З. Е. Изменение содержания нитратов в процессе хранения корнеплодов моркови	221
Егорова З. Е., Гудинская О. В., Аксенчик С. Т., Гончарова Н. В., Шачек Т. М. Динамика нитратов и нитритов в корнеплодах моркови, контаминированных нитратредуцирующим штаммом	226
Гончарова Н. В., Егорова З. Е., Подорожная И. В., Гудинская О. В. Ферментативная активность микроорганизмов рода <i>Bacillus</i> – изолятов из растительного сырья и продуктов его переработки	231
Леонтьева Т. Г. Изучение агрохимических, физико-химических и сорбционных свойств природного сырья Республики Беларусь	234
Ровенская И. А., Ручай Н. С., Фролова О. Ю., Сергеева Т. П. Моделирование процесса очистки сточной воды молокоперерабатывающего производства в анаэробных биореакторах различных типов	239
Рымовская М. В., Ручай Н. С. Результаты испытаний биосорбционной технологии очистки химически загрязненного стока ОАО «Полимир»	243
Егорова З. Е., Никитенко А. Н., Михайлова В. В. Изучение минерального состава растительной продукции методом капиллярного электрофореза	246
Волкович А. Н., Глоба И. И., Лайковская И. В. Особенности жирнокислотного состава растительных жиров	251
Ветохин С. С., Ненартович И. В. Электрофоретические и хроматографические методы определения фальсификации молочных продуктов	255
Буцкий В. В., Ветохин С. С., Ненартович И. В. Кондуктометрические методы исследования	259
Ветохин С. С. Контрастность изображений биообъектов при измерениях методом счета фотонов	263
Власова Г. М., Ламоткин С. А. Полифункциональная упаковка как фактор сохранения качества товарной продукции	266

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

Соловьева Т. В., Кашин А. Н. Исследование размола сульфатной беленой целлюлозы из эвкалипта	270
Дубоделова Е. В., Куземкин Д. В., Соловьева Т. В. Особенности технологии древесноволокнистых плит, получаемых из древесины лиственных пород	275
Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Лях К. А. Исследование прочностных свойств мешочной бумаги	280

Чубис П. А., Черная Н. В. Управление процессом наполнения клееных видов бумаги и картона.....	284
Костюкевич А. В., Чубис П. А., Черная Н. В., Бондаренко Ж. В. Влияние фракционного состава волокнистой суспензии на ее бумагообразующие свойства.....	288
Шпак С. И., Ламоткин С. А., Ламоткин А. И., Скаковский Е. Д., Гайдукевич О. А., Котов А. А. Изменчивость состава эфирных масел хвой в роду Pinus	292
Дубоделова Е. В., Хмызов И. А., Шкирандо Т. П., Сакович А. А. Сокращение расхода тепла при пропаривании щепы за счет использования древесины лиственных пород.....	297
Пенкин А. А., Темрук В. И., Снопкова Т. А., Селиверстова Т. С. Использование природных карбонатных наполнителей в производстве печатных видов бумаги	300
Пенкин А. А. Влияние мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом, на печатные свойства бумаги.....	305
Горжанов В. В. Влияние технологических факторов на проклейку бумаги ферментированным крахмалом в клеильном прессе	311
Темрук В. И. Применение метода пиролитической газожидкостной хроматографии для идентификации подделок документной бумаги.....	315
Темрук В. И. Особенности технологии бумаги для печати документов	319

Научное издание

Труды Белорусского государственного
технологического университета

Серия VII

ЭКОНОМИКА И УПРАВЛЕНИЕ

Выпуск XVI

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Д. С. Семижен*

Подписано в печать 04.12.2008. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 32,0. Уч.-изд. л. 35,5.
Тираж 85 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
Свидетельство № 1995 от 27.02.2003.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.