

# ТРУДЫ

**Белорусского  
государственного  
технологического  
университета**

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

Серия IV

**ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

**ВЫПУСК XVII**

Учредитель – учреждение образования  
«Белорусский государственный  
технологический университет»

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);  
В. Н. Леонтьев, зав. кафедрой, доц., канд. хим. наук (зам. главного редактора серии);  
Е. И. Щербина, проф., д-р техн. наук;  
Т. В. Соловьева, проф., д-р техн. наук;  
Н. В. Черная, зав. кафедрой, доц., д-р техн. 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 выпуске материалы отражают результаты исследований вузов, академических и отраслевых институтов, предприятий химической, фармацевтической и пищевой промышленности в области химии и технологии органических, в том числе биологически активных, веществ, переработки нефтепродуктов и высокомолекулярных соединений, методов контроля качества продукции и т. д.

Большая часть работ имеет прикладной характер и предлагается для внедрения или уже используется в промышленности.

Материал предназначен для научных работников, инженерно-технических специалистов, а также магистрантов, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Статьи поступили в редакцию 01.04.2009.

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

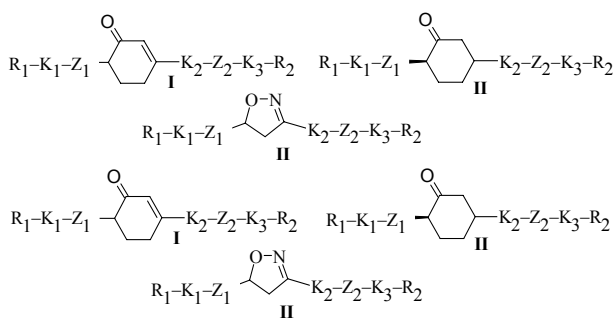
УДК 547.595.3

В. С. Безбородов, зав. кафедрой орган. химии;  
В. И. Лапаник, зав. лабораторией НИИ ПФП БГУ;  
Г. М. Сосновский, ст. науч. сотрудник НИИ ПФП БГУ

## ХИМИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

In this paper we summarize and show how the advanced smectic and nematic liquid crystalline derivatives of cyclohexane, cyclohexene, biphenyl and terphenyl can be synthesized by the transformations of the easily available 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, 2,5-disubstituted cyclohexanones, 3,5-disubstituted 2-isoxazolines and other intermediates. The results presented demonstrate that different combinations alkyl, cyclic and bridge fragments, the lateral substitution incorporated into the molecular core of the liquid crystals can provide desirable variations in their mesomorphic, dielectric and optical properties for improved satisfaction of the requirements for using them as the components of materials for LC display application.

**Введение.** Ранее нами было показано, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны являются перспективными полупродуктами получения разнообразных жидкокристаллических (ЖК) соединений, которые в настоящее время широко используются при производстве электрооптических устройств отображения информации: индикаторов электронных наручных часов, калькуляторов, ЖК-панелей, мониторов и экранов [1–5]. В статье мы проводим анализ и показываем, как нематические и смектические производные циклогексана, циклогексена, фенилциклогексана, дифенила, терфенила и кватерфенила могут быть получены модификацией легкодоступных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов **I**, *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов **II**, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов **III**, других полупродуктов (схема 1).



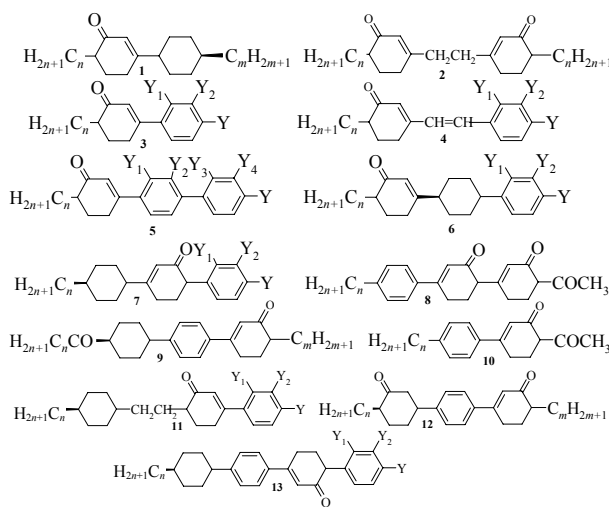
$R_{1,2}$  – алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN,  $CF_3$ ,  $OCF_3$  или хиральный фрагмент;  
 $K_{1,2,3}$  – бензольное, циклогексановое или циклогексеновое кольца;  
 $Z_{1,2}$  – связь или  $CH=CH$ ,  $C\equiv C$ ,  $CH_2CH_2$  мостиковые фрагменты

Схема 1

Также рассматриваем закономерность изменения мезоморфных, физико-химических свойств

полученных соединений и ЖК-композиций в зависимости от их химического строения.

**Основная часть.** Детальное изучение и проведенный анализ реакционных условий получения циклогекс-2-енонов показали, что мезоморфные 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны **1–13** (схема 2) с различной комбинацией циклических, мостиковых, концевых и боковых заместителей могут быть получены с 60–80%-ным выходом конденсацией соответствующих солей Манниха или 2-хлор(бром)этиларила (алкил) кетон с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами, 4-замещенными метилбензилкетонами или аналогичными кетонами и  $\beta$ -дикарбонильными соединениями в присутствии карбоната калия, гидроокиси калия и межфазного катализатора в кипящем диглиме или диоксане [1–5].



$n, m = 1-10$ ;

$Y_{1,2,3,4} = H, F, Cl, CN, CH_3$ ;

$Y$  – алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, NCS,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$ , или  $OCF_2Cl$

Схема 2

Последующее каталитическое гидрирование циклогекс-2-енонов **1–13** в присутствии 5- или 10%-ного палладия на угле и гидроокиси калия в изопропаноле либо смеси изопропанола и тетрагидрофурана приводит к соответствующим *транс*-2,5-дизамещенным циклогексано-ам **II** с выходом 70–80%. Следует отметить, что для восстановления циклогексенонов, содержащих дифторфенильный фрагмент, 5%-ный палладий на угле более предпочтителен, чем 10%-ный. В присутствии 10%-ного катализатора происходит частичное замещение атома фтора водородом.

Жидкокристаллические 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины **III** (**14–17**) синтезировали взаимодействием соответствующих оксимов с 1-алкенами, замещенными стиrolами или другими ненасыщенными соединениями в присутствии N-хлорсукцинимид и триэтиламина (схема 3) [6].

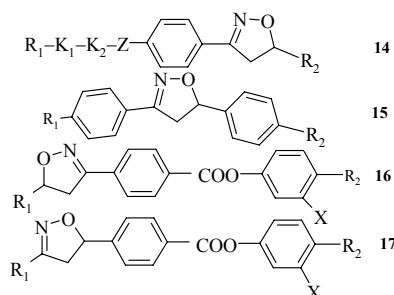


Схема 3

Дальнейшие исследования [7–10] показали, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны **I**, *транс*-2,5-дизамещенные циклогексаны **II**, 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины **III** действительно являются перспективными полупродуктами синтеза различных ЖК-соединений. Было установлено, что модификация циклогексенонового, циклогексанового, изоксазолинового фрагментов различными реагентами позволяет с высоким выходом получать разнообразные хиральные и нехиральные мезоморфные производные дифенила, терфенила и кватерфенила, циклогексана, циклогексена, которые представлены на схемах 4–6.

ЖК-производные дифенила, терфенила и кватерфенила, полученные модификацией 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов **I**

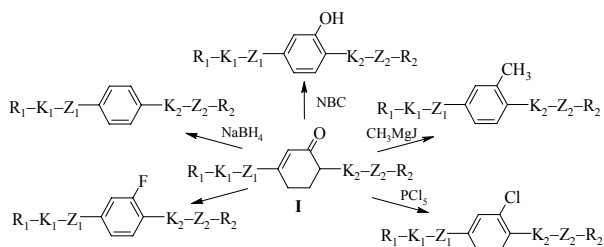


Схема 4

ЖК-производные циклогексана, циклогексена, полученные модификацией 2,5-дизамещенных циклогексанонов **II**

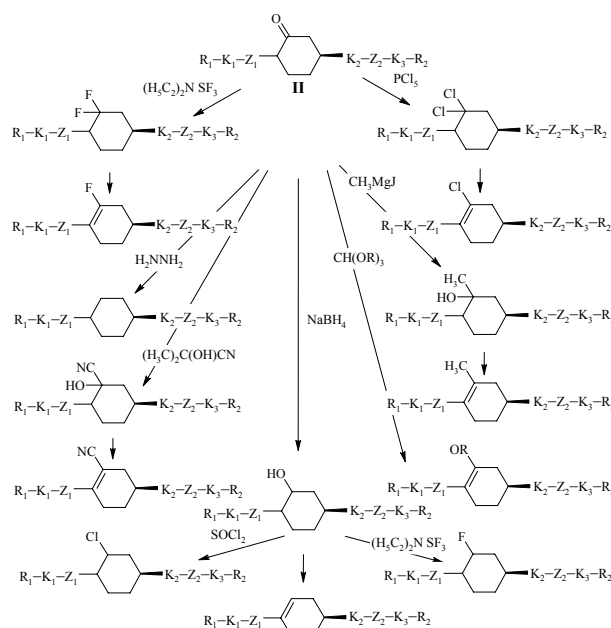
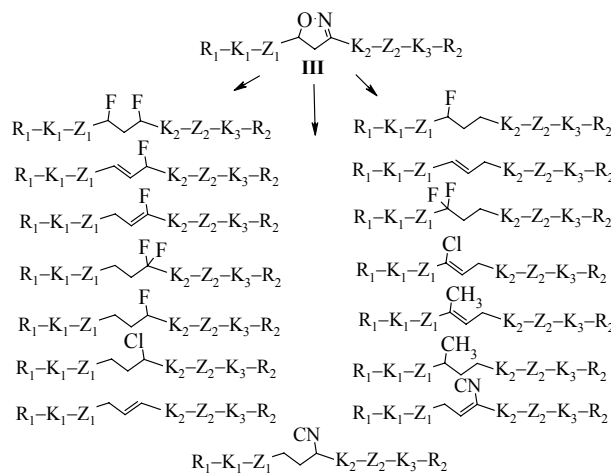


Схема 5

ЖК-соединения, полученные модификацией 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов **III**



$R_{1,2}$  – алкилильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN,  $CF_3$ ,  $OCF_3$  или хиральный фрагмент;  
 $K_{1,2,3}$  – бензольное, циклогексеновое или циклогексеновое кольца;  
 $Z_{1,2}$  – связь или  $CH=CH$ ,  $C\equiv C$ ,  $CH_2CH_2$  мостиковые фрагменты

Схема 6

Следует отметить, что различная реакционная способность циклогексенонового, циклогексанового, изоксазолинового фрагментов позволяет селективно проводить модификацию указанных циклов и целенаправленно получать как известные, так и новые ЖК-соединения с требуемыми количествами и комбинациями бензольных, циклогексановых, циклогексено-



вых, гетероциклических колец, наличием и положением атомов галогенов, полярных групп в центральной и концевой частях молекул. Из множества ЖК-соединений, которые были получены, используя указанные полупродукты и методы их модификации, несомненный практический интерес представляют:

– 1,4-дизамещенные циклогексены, фторциклогексены (табл. 1, 2), образующие нематическую фазу в температурном интервале 0–188°C [5, 10].

Исследования электрооптических и динамических параметров ЖК-смесей, содержащих данные соединения, показали несомненную перспективность их использования для производства 240-градусных супертвистовых, мультиплексных и активно-матричных дисплеев. ЖК-материалы характеризуются широким температурным интервалом существования нематической фазы (от –40 до +100°C), низкими значениями порогового напряжения и напряжения насыщения, малыми временами включения и выключения, крутой вольтконтрастной кривой ( $P_{10-90} = 0,03-0,022$ );

– хлорзамещенные дифенилы, терфенилы и кватерфенилы (схема 7), которые с высоким выходом (70–80%) были получены из соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енов I [8].



Эти соединения характеризуются низкой температурой плавления, широким температурным интервалом существования смектической или нематической фаз, оптической анизотропией, возрастающей от  $\Delta n \sim 0,1$  (производные 1-циклогексил 2-дифенилэтана) до  $\Delta n \sim 0,45-0,55$  (производные кватерфенила);

Таблица 1

Температуры переходов 1,4-дизамещенных циклогекс-1-енов

| N | R                              | Y <sub>1</sub> | Y <sub>2</sub> | K <sup>a</sup> | X                             | Температуры переходов, °C |       |       |   |
|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|-------|-------|---|
|   |                                |                |                |                |                               | Кр                        | См    | Н     | И |
| a | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | H              | –              | F                             | • 27                      | –     | • 78  | • |
| b | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H              | F              | –              | F                             | • <0                      | –     | • 59  | • |
| c | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | F              | H              | –              | OCH <sub>3</sub>              | • <0                      | –     | • 90  | • |
| d | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H              | H              | –              | F                             | • 25                      | –     | • 72  | • |
| e | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H              | H              | C              | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | • <0                      | • 197 | • 215 | • |

*Примечание.* Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «–» – на его отсутствие.

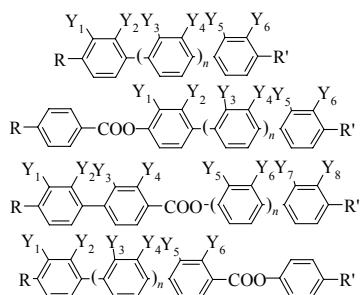
Таблица 2

Температуры переходов 1-фтор-2,5-дизамещенных циклогекс-1-енов

| N | R                              | K <sup>a</sup> | Y                              | Температуры переходов, °C |    |       |   |
|---|--------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|----|-------|---|
|   |                                |                |                                | Кр                        | См | Н     | И |
| a | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C              | F                              | • 33                      | –  | • 122 | • |
| b | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C              | OCH <sub>3</sub>               | • 56                      | –  | • 188 | • |
| c | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> | C              | F                              | • 34                      | –  | • 129 | • |
| d | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> | B              | F                              | • 31                      | –  | • 38  | • |
| e | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> | C              | OCH <sub>3</sub>               | • 54                      | –  | • 188 | • |
| f | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> | B              | OCH <sub>3</sub>               | • 53                      | –  | • 101 | • |
| g | OCH <sub>3</sub>               | B              | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | • 57                      | –  | • 95  | • |

*Примечание.* Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «–» – на его отсутствие.

– оптически активные ЖК-производные дифенила и терфенила (схема 8) (табл. 3), образующие смектическую фазу  $C^*$  в широком температурном интервале (10–120°C) [9].



R, R' – хиральный или нехиральный алкильный или алкоксильный фрагменты;

$Y_{1-6} = H, F, Cl, CH_3$ ;

$n = 0$  или 1

Схема 8

Сегнетоэлектрические смеси, полученные на основе этих соединений, характеризуются низким рабочим напряжением, малыми временами включения и выключения, высоким контрастом изображения (1:700), хорошей упорядоченностью и ориентацией молекул в ЖК-ячейках, которые устойчивы к термическому и механическому воздействиям. Стабильность ориентации является несомненным отличительным достоинством указанных материалов и позволяет использовать их для создания нового поколения электрооптических устройств на жидких кристаллах.

**Экспериментальная часть.** Чистоту и структуру исследованных ЖК-соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс-спектрометрией (хромато-масс-спектрометр «HP 5972 MS»). Спектры  $^1H$  растворов веществ в  $CDCl_3$  записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом.

**3-(4-Пентилоксифенил)-6-пропил-2-циклогексенон.** Смесь 30 г (0,1 моль) гидрохлорида  $\beta$ -N-диметиламино-4-пентилоксипропио-

фенона, 19 г (0,11 моль) 2-пропилацетоуксусного эфира, 18,5 г (0,33 моль) едкого калия в 100 мл диоксана или диметилового эфира диэтиленгликоля кипятили в течение 4 ч, охлаждали, подкисляли разбавленным раствором соляной кислоты. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 15,8 г (0,06 моль), 60%. Температурный интервал существования смектической фазы А 55–96°C. Аналогичным образом были получены и другие циклогексеноны I.

**транс-3-(4-Этоксифенил)-6-пентилциклогексанон.** 28,6 г (0,1 моль) 3-(4-этоксифенил)-6-пентил-2-циклогексенона растворяли в 200 мл этанола, содержащего 2 г едкого калия, и затем гидрировали в присутствии 1 г 10%-ного палладия на угле до прекращения поглощения водорода. Отделяли катализатор и отгоняли растворитель. Остаток растворяли в диэтиловом эфире, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 12,4 г, 48%,  $t_{пл} = 44^\circ C$ . Найдено, %: C – 79,38; H – 9,99.  $C_{19}H_{28}O_2$ . Вычислено, %: C – 79,17; H – 9,72.

Аналогичным образом были получены и другие циклогексаноны II.

**5-(4-Ацетоксифенил)-3-пентил-4,5-дигидроизоксазол.** К раствору 6,1 г гексанальоксида в 50 мл хлороформа и 15 мл диметилформамида добавляли 2 капли пиридина и затем порциями в течение 1 ч вносили 7,8 г N-хлорсукцинимид при температуре 15°C. Реакционную смесь перемешивали на протяжении 1 ч, затем охлаждали до 0°C, добавляли 17 г 4-ацетоксистирила. К полученному раствору в течение 2,5 ч при 0°C по каплям приливали раствор 8,1 мл триэтиламина в 50 мл хлороформа и перемешивали дополнительно 10 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали разбавленной соляной кислотой (1 : 5), сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Выход 10,3 г, 70,7%,  $t_{кип} = 202–204^\circ C/1$  мм рт. ст.

Аналогичным образом были получены и другие замещенные 2-изоксазолины III.

Таблица 3

Температуры переходов ферроэлектрических ЖК-соединений

| N | R              | X      | n | R'                       | Температуры переходов, °C |         |         |   |
|---|----------------|--------|---|--------------------------|---------------------------|---------|---------|---|
|   |                |        |   |                          | Кр                        | См С    | СмА     | И |
| a | $H_{17}C_8$    | Cl     | 0 | $CH(CH_3)C_6H_{13}$      | • 24                      | • 44    | • 89    | • |
| b | $H_{21}C_{10}$ | $CH_3$ | 1 | $CH(CH_3)C_6H_{13} R(-)$ | • <10                     | • 123,5 | • 151,7 | • |
| c | $H_{21}C_{10}$ | $CH_3$ | 1 | $CH_2CH(CH_3)C_2H_5$     | • 148                     | –       | • 197,4 | • |

Примечание. Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «–» – на его отсутствие.

**Заключение.** Таким образом, предлагаемые схемы синтеза ЖК-соединений, по сравнению с известными, отличаются доступностью и простотой получения исходных реагентов, полупродуктов синтеза мезоморфных соединений – 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов **I**, *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов **II**, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов **III**, разнообразием вариантов их превращения до соответствующих оптически активных и нехиральных соединений, различающихся наличием и сочетанием бензольных, циклогексановых, циклогексеновых, гетероциклических колец, наличием и положением функциональных групп, других заместителей в алкильных и циклических фрагментах молекул и т. д. Данные вещества образуют мезофазы при низкой температуре, в широких температурных интервалах и перспективны для использования в ЖК-композициях.

### Литература

1. Bezborodov, V. S. Present and future of the liquid crystals chemistry / V. S. Bezborodov, R. Dabrowski // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1997. – Vol. 299. – P. 1–8.
2. Synthesis and mesomorphic properties of some cyclohex-2-en-1-one derivatives / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 1998. – Vol. 24. – P. 647–655.
3. Bezborodov, V. S. Lateral substitution in nematic systems / V. S. Bezborodov, V. F. Petrov // *Liquid Crystals.* – 1997. – Vol. 23. – P. 771–778.
4. Bezborodov, V. S. Liquid crystalline 1,4-disubstituted cyclohexenylene derivatives / V. S. Bezborodov, V. F. Petrov // *Liquid Crystals.* – 1999. – Vol. 26. – P. 271–280.
5. 3-Aryl- or 3-(*trans*-4-alkylcyclohexyl)-6-arylcyclohex-2-enones: synthesis, transformations and mesomorphic properties / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 2001. – Vol. 28. – P. 1755–1760.
6. New liquid crystalline 3-methyl-6-(4-substituted phenyl)-4,5-dihydrobenzo[d]isoxazoles and 3,5-disubstituted 4,5-dihydroisoxazoles: Synthesis and mesomorphic properties / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 2003. – Vol. 30. – P. 579–583.
7. The synthesis and properties of some mesomorphic cyclohexene derivatives / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 1997. – Vol. 23. – P. 69–75.
8. Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures / R. Dabrowski [et al.] // *Opto-Electronics.* – 2007. – Vol. 15. – P. 47–51.
9. From 3,6-disubstituted-cyclohex-2-enones to advanced FLC compounds / V. S. Bezborodov [et al.] // *Ferroelectrics.* – 2006. – Vol. 343. – P. 49–58.
10. Bezborodov, V. S. Liquid crystalline cyclohexene and cyclohexane derivatives and the compositions based upon them / V. S. Bezborodov, V. Lapanik, G. Sasnouski // *Arcivoc.* – 2008. – Vol. 9. – P. 52–61.

В. С. Безбородов, зав. кафедрой орган. химии;  
В. И. Лапаник, зав. лабораторией НИИ ПФП БГУ

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ

In this paper we present the results of the investigations of liquid crystalline (LC) compounds with positive dielectric anisotropy. The analysis of the properties of polar mesomorphic compounds and the electrooptical and dynamic parameters of the LC compositions based upon them have shown that the polar liquid crystalline 1,3,2-dioxaborinane derivatives have several advantages in comparison with other analogous organic materials. They are characterized a low temperature formation and a wide temperature range of the nematic phase and allow to prepare the liquid crystalline compositions with lower threshold voltage and faster switching times.

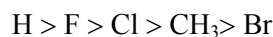
**Введение.** Мезоморфные соединения с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии являются неотъемлемой частью жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации. Подобные соединения обеспечивают не только реакцию молекул смеси на воздействие электрического поля, но и позволяют, в зависимости от их полярности и концентрации, получать жидкокристаллические композиции с параметрами, оптимальными для устройств разнообразного назначения [1, 2]. Из всего многообразия полярных групп [3] в качестве структурного элемента мезоморфных соединений с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии наиболее широко используется цианогруппа. По сравнению с соединениями, содержащими другие полярные группы, соединения, имеющие цианогруппу в сочетании с арильным фрагментом, характеризуются более высоким значением положительной диэлектрической анизотропии и более широким температурным интервалом существования мезофаз. Следует добавить, что широкое распространение производных бензонитрила обусловлено и их доступностью, в отличие от мезоморфных изотиоцианатов, производных трифторметокси- и трифторметилбензола.

**Основная часть.** Нами с целью получения жидкокристаллических соединений, характеризующихся высоким значением положительной диэлектрической анизотропии и небольшой температурой образования мезофазы, были

синтезированы 4-циано-3-замещенные фениловые эфиры 4-(*транс*-4-алкилциклогексил)-бензойных **I**, 4-алкил-3-замещенных дифенил-4'-карбоновых кислот **II**, 4-циано-3-замещенные 4'-дифениловые эфиры **III**, 4-циано-3,5-дизамещенные 4'-дифениловые эфиры **IV** *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых и 4-алкилбензойных кислот и изучены их фазовые переходы, электрооптические и динамические параметры жидкокристаллических смесей, содержащих эти соединения [4–7] (схема 1).

Сопоставление электрооптических и динамических параметров жидкокристаллических смесей показало, что наиболее перспективны в качестве компонентов жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации, 4-циано-3-фторфениловые эфиры кислот. Эти соединения характеризуются более низкой температурой образования нематической фазы, широким температурным интервалом ее существования ( $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ ) и позволяют получать жидкокристаллические композиции с наиболее низким пороговым напряжением (2,21; 2,01 В), напряжением насыщения (2,96; 2,90 В), малыми временами включения и выключения.

Отметим, что наблюдаемое в ряду этих соединений сокращение температурного интервала существования нематической фазы ( $\Delta T$ )



по мере увеличения объема и числа заместителей подтверждает, что с уширением молекул происходит ослабление межмолекулярных взаимодействий

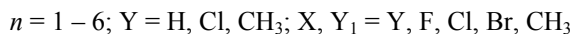
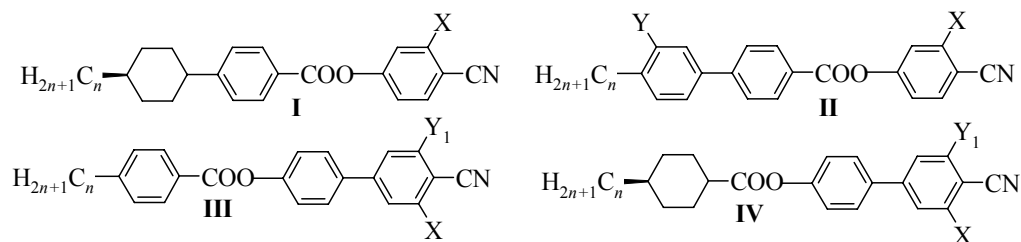


Схема 1

и нарушается их ориентационная упорядоченность в мезоморфном состоянии.

Учитывая, что увеличение диэлектрической анизотропии соединений может происходить не только после введения атомов фтора, хлора в *орто*-положение к нитрильной, карбоксигруппам, но и при замене карбоциклических фрагментов (бензольного, циклогексанового колец) гетероциклическими (пиперидиновым, пиримидиновым, 1,3-диоксановым) [8], нами были синтезированы и изучены свойства *транс*-2-алкил-5-карбо-5-Х-(4-замещенный фенилокси)-1,3-диоксанов **V**, *транс*-2-(4-циано-3-фторфенил)-5-алкил-1,3-ди-оксанов **VI** и *транс*-2-[4-(4-циано-3-фторфенилоксикарбонил)фенил]-5-алкил-1,3-диоксанов **VII** [9, 10] (схема 2).

Полученные результаты показали, что данные соединения образуют нематическую фазу в широком температурном интервале ( $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ ) и характеризуются величиной положительной диэлектрической анизотропии, превосходящей аналогичный параметр других мезоморфных гетероциклических соединений (производных пиридина, пиримидина).

Однако, несмотря на целый ряд положительных свойств и указанное преимущество, в процессе проведенных дополнительных исследований было установлено, что производные диоксана в присутствии кислот или при температуре  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  изомеризуются в соответствующие немезоморфные *цис*-изомеры и по этой причине только ограниченно могут использоваться для создания жидкокристаллических электрооптических устройств отображения информации.

В этой связи представляло интерес синтезировать новые соединения, которые не имели бы изомерных форм, характеризовались бы меньшим значением положительной диэлектрической анизотропии и не уступали производным 1,3-диоксана по температурным параметрам существования мезофаз.

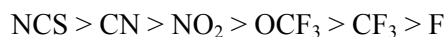
С этой целью были синтезированы 2-(4,3-дизамещенный фенилоксикарбонил)-3-галогенфенил]-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны **VIII** и 2-(4-циано-3-фторфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны **IX** (схема 3) [11–13].

Предполагалось, что наличие свободной орбитали на атоме бора позволит неподеленным парам электронов атомов кислорода 1,3,2-диоксаборинанового фрагмента более эффективно по сравнению с производными 1,3-диоксана

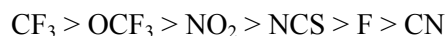
участвовать в сопряжении с арильным фрагментом, усиливая поляризуемость молекул, и вместе с этим увеличить положительную диэлектрическую анизотропию соединений.

Исследования мезоморфных свойств полученных эфиров **VIII** (таблица) показали, что 2,5-дизамещенные 1,3,2-диоксаборинаны характеризуются более низкими температурами плавления или образования нематической фазы (на  $15\text{--}30^\circ\text{C}$ ), более высокими значениями положительной диэлектрической анизотропии, достигающими рекордного значения 80, чем аналогичные 2,5-дизамещенные 1,3-диоксаны. Температурные интервалы существования мезофаз этих соединений (нематической и смектической А фаз) определяются типом концевых и боковых заместителей, длиной алкильного радикала.

В ряду этих соединений термическая стабильность (температура перехода из мезофазы к изотропной жидкости) уменьшается в следующей последовательности:



Снижение тенденции к образованию смектических фаз происходит от трифторметильных к фтор- и цианопроизводным:



Исследования диэлектрической анизотропии синтезированных 1,3,2-диоксаборинанов, электрооптических и динамических параметров жидкокристаллических смесей, содержащих эти соединения, показали, что изотиоцианаты, трифторметильные производные, фтор- и трифторметоксильные производные по своим параметрам уступают нитрильным аналогам. Как правило, они образуют мезофазу в более узком температурном интервале и имеют меньшие значения диэлектрической анизотропии. Снижение диэлектрической ( $\Delta\epsilon$ ), оптической ( $\Delta n$ ) анизотропий и порогового напряжения ( $U_{10}$ ) жидкокристаллических композиций, в состав которых входят эти эфиры, наблюдается в следующих последовательностях:

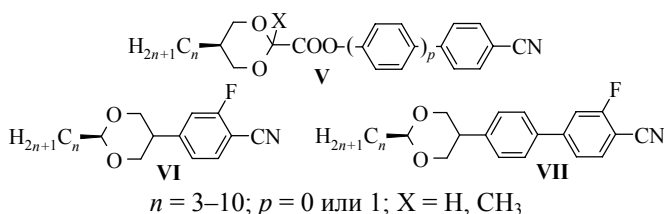
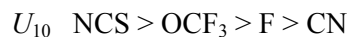


Схема 2

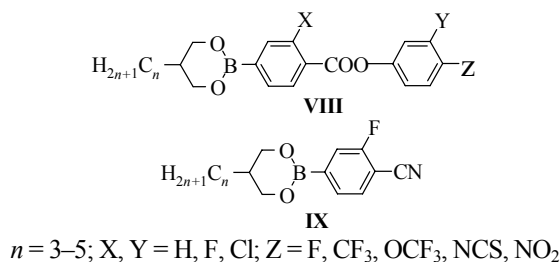


Схема 3

Тем не менее, несмотря на небольшую в сравнении с нитрилами диэлектрическую анизотропию, фтор- и трифторметоксильные производные 1,3,2-диоксаборинана также представляют практический интерес. Эти соединения характеризуются низкой температурой образования нематической фазы, меньшей вязкостью и позволяют, смешивая их с неполярными мезоморфными компонентами в количестве 15–20%, получать композиции с невысоким пороговым напряжением, электрооптическими и динамическими параметрами, оптимальными для индикаторных устройств разнообразного назначения [14, 15].

Проведенный анализ электрооптических, динамических параметров жидкокристаллических смесей, содержащих 1,3,2-диоксаборинаны VIII, аналогичные производные 1,3-диоксана, фенилциклогексана, показал, что композиции, в состав которых входят новые соединения, обладают более низкими значениями порогового напряжения (1,4 В), напряжения насыщения (1,9 В), более крутой вольтконтрастной кривой и перспективны для использования в электрооптических устройствах отображения информации, работающих в стационарном и в мультиплексном режимах управления (индикаторы электронных наручных часов, экраны осциллографов, микрокалькуляторов и т. д.).

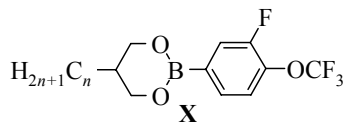
Таблица

Температуры, теплоты фазовых переходов и выходы эфиров VIII

| $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n - \text{C}(\text{O})_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{X}) - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Y}) - \text{Z}$ |    |    |                  |          |                                                       |                  |                  |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|------------------|----------|-------------------------------------------------------|------------------|------------------|---|
| <i>n</i>                                                                                                                                     | X  | Y  | Z                | Выход, % | Температура, °С, теплота, кал/моль, фазовых переходов |                  |                  |   |
|                                                                                                                                              |    |    |                  |          | Кр                                                    | См               | Н                | И |
| 5                                                                                                                                            | H  | H  | CN               | 69       | • 127                                                 | —                | • 192            | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | H  | CN               | 64       | • 94                                                  | —                | • 167            | • |
| 5                                                                                                                                            | Cl | H  | CN               | 68       | • 93                                                  | —                | • 109            | • |
| 5                                                                                                                                            | H  | F  | CN               | 47       | • 82                                                  | —                | • 109            | • |
| 5                                                                                                                                            | H  | Cl | CN               | 62       | • 106                                                 | —                | • 117            | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | Cl | CN               | 68       | •                                                     | —                | • 105            | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | F  | CN               | 60       | • 62                                                  | —                | • 139            | • |
| 5                                                                                                                                            | Cl | F  | CN               | 73       | • 59                                                  | —                | • 74             | • |
| 5                                                                                                                                            | Cl | Cl | CN               | 73       | •                                                     | —                | • 86             | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | H  | F                | 58       | • 61,6<br>(4850)                                      | —                | • 80,3<br>(110)  | • |
| 5                                                                                                                                            | H  | F  | F                | 48       | • 69,2<br>(3690)                                      | • 85<br>(240)    | • 99,2<br>(140)  | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | F  | F                | 56       | • 50,1<br>(4860)                                      | • (44,5)<br>(90) | • 70,5<br>(140)  | • |
| 3                                                                                                                                            | F  | H  | OCF <sub>3</sub> | 51       | • 68,8<br>(4370)                                      | • 77,5<br>(40)   | • 108,4<br>(150) | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | H  | OCF <sub>3</sub> | 43       | • 48,4<br>(7410)                                      | • 111<br>(510)   | • 113,9<br>(385) | • |
| 3                                                                                                                                            | F  | F  | OCF <sub>3</sub> | 47       | • 23                                                  | • 40             | • 90             | • |
| 3                                                                                                                                            | F  | H  | CF <sub>3</sub>  | 53       | • 86,0<br>(130)                                       | •                | 106,7<br>(6610)  | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | H  | CF <sub>3</sub>  | 52       | • 74,4<br>(4540)                                      | •                | 102,8<br>(440)   | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | H  | NCS              | 49       | • 104<br>(6850)                                       | —                | • 163,5<br>(310) | • |
| 5                                                                                                                                            | H  | F  | NCS              | 53       | • 115,8<br>(4590)                                     | • 151,1<br>(180) | • 178<br>(240)   | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | F  | NCS              | 47       | • 49,4<br>(5920)                                      | • 110,7<br>(70)  | • 155,4<br>(280) | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | H  | NO <sub>2</sub>  | 37       | • 82                                                  | • 126            | • 152            | • |
| 5                                                                                                                                            | F  | F  | NO <sub>2</sub>  | 40       | • 59                                                  | • 105            | • 117,5          | • |

Примечание. Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «—» – на его отсутствие.

Следует отметить, что аналогичные результаты были получены и при использовании в жидкокристаллических композициях 2-(4-трифторметокси-3-фторфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинана **X**:



Эти соединения, в отличие от нитрильного аналога **IX**, являются подвижными жидкостями (вязкость 29,5 сПз) и перспективны для создания жидкокристаллических смесей с низкой температурой образования нематической фазы (–30°C и ниже).

Предполагаемая структура полученных соединений **I–IX** подтверждена данными ИК-, ПМР-спектров, в которых проведено отнесение всех сигналов, присутствующих в предложенных структурных формулах соединений. В спектрах ПМР эфиров (**VIII**) сигналы протонов диоксаборинанового фрагмента наблюдаются в области 2,1 (1H, м, OCH<sub>2</sub>CH), 3,77 и 3,82 (2H, дд, *J* = 11 и 11 Гц, OCH<sub>2</sub>CH, акс), 4,17 и 4,23–4,82 (2H, дд, *J* = 4 и 4 Гц, OCH<sub>2</sub>CH, экв.). Протонам ароматических фрагментов этих соединений соответствуют в спектрах ПМР сигналы в области 6,75–8,42 м. д.

**Экспериментальная часть.** Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F<sub>254</sub>» («Merck»), элюент: эфир – этилацетат. Чистоту и структуру исследованных жидкокристаллических соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс-спектрометрией (хромато-масс-спектрометр «HP 5972 MSD»). ИК-спектры полученных соединений записывали на спектрофотометре «Specord IR-75» в растворе CCl<sub>4</sub>. Спектры <sup>1</sup>H растворов веществ в CDCl<sub>3</sub> записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом, теплоты фазовых переходов измеряли на дифференциальных сканирующих калориметрах «Perkin-Elmer DSC-2» и «Setaram DSC-92». Измерения электрооптических параметров смесей проводили на автоматизированной установке при температуре 20°C в твистовых ячейках с соответствующей толщиной зазора для каждой смеси. На жидкокристаллическую ячейку подавали симметричный сигнал прямоугольной формы, уровень которого устанавливался в пределах 0–10 В, и частотой 1 кГц. Пропускание ячейки измеряли с помощью микроденситометра МД-100. Скорость регистрации вольт-контрастной характеристики составляла 5 мс,

а *U*<sub>10</sub> и *U*<sub>90</sub> вычисляли из интерполяции экспериментальных точек с точностью 10 мВ.

#### **транс-2-Алкил-5-карбо-5-Х-(4'-циано-фенокси)-1,3-диоксаны V.**

а) *транс*-2-пропил-5-карбокси-1,3-диоксан. Смесь 0,3 моля диэтилбис-(оксиметил)-малоната, 0,35 моля масляного альдегида, каталитического количества *n*-толуол-сульфокислоты в 150 мл гексана кипятили в колбе с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды, охлаждали, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли при пониженном давлении. Выход 75%, *t*<sub>кип</sub> = 182°C (30 мм рт. ст.), *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4434.

Смесь 0,2 моля 2-пропил-5,5-дикарбоэтокси-1,3-диоксана, 0,45 моля едкого кали в 100 мл изопропилового спирта, 10 мл воды кипятили 6 ч, охлаждали, выливали в 400 мл воды. Полученный раствор при перемешивании подкисляли разбавленной соляной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода. Выход 55%, *t*<sub>пл</sub> = 112°C. Найдено, %: С – 55,03; Н – 8,21. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С – 55,17; Н – 8,05. Аналогично были получены и другие *транс*-2-алкил-5-карбокси-1,3-диоксаны;

б) *цис*-, *транс*-2-пентил-5-метил-5-карбокси-1,3-диоксан. Смесь 0,1 моля капронового альдегида, 0,12 моля 3-кето-2-оксиметил-2-метилбутанола, каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты в 50 мл гексана кипятили в колбе с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. Охлажденную реакцию смесь промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли в вакууме. К раствору гипобромида натрия, полученному прибавлением 0,18 моля брома к раствору 0,6 моля едкого натра в 150 мл воды, добавляли 0,06 моля *цис*- и *транс*-2-пентил-5-ацетил-1,3-диоксанов. Смесь перемешивали при 30°C в течение 3 ч, охлаждали до 5°C, подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выделившийся продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из четыреххлористого углерода. Полученные кристаллы *цис*-кислоты перекристаллизовывали еще раз. Выход 45%, *t*<sub>пл</sub> = 136°C. Найдено, %: С – 61,03; Н – 9,18. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С – 61,11; Н – 9,26. Маточный раствор упаривали, остаток кристаллизовывали из гексана. Кристаллы *транс*-кислоты отфильтровывали, перекристаллизовывали еще раз. Выход 12%, *t*<sub>пл</sub> = 68°C. Найдено, %: С – 61,29; Н – 9,07. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С – 61,11; Н – 9,26. Аналогично были получены другие *цис*-, *транс*-2-алкил-5-метил-5-карбокси-1,3-диоксаны.

**транс-2-Пентил-5-карбо-(4'-цианофеноксид)-1,3-диоксан V.** Смесь 0,01 моля транс-2-пентил-5-карбокси-1,3-диоксана, 0,012 моля хлористого тионила, 0,14 моля пиридина в 50 мл безводного диэтилового эфира перемешивали на протяжении 1,5 ч, добавляли 0,01 моля 4-оксибензонитрила, 0,03 моля пиридина, оставляли на ночь. Реакционную смесь промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 65%,  $t_{пл} = 75-78^\circ\text{C}$ . Аналогично были получены другие транс-2-алкил-5-карбо-5-X-(4-замещенный фенилокси)-1,3-диоксаны V.

**2-[4-(4-Циано-3-фторфеноксикарбонил)-3-фторфенил]-5-алкил-1,3,2-диоксаборинан VIII.** Смесь 0,05 моля 2-пропил-1,3-пропандиола, 0,05 моля 4-карбокси-3-фторфенилборной кислоты в 50 мл ацетона кипятили 3-4 ч, охлаждали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали еще раз из ацетона. Выход 90%,  $t_{пл} = 186^\circ\text{C}$ .

Смесь 0,005 моля 2-(4-карбокси-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинана, 0,006 моля пиридина, 0,006 моля тионила хлористого в 50 мл безводного диэтилового эфира перемешивали в течение 1 ч, добавляли 0,006 моля 4-окси-3-фторбензонитрила и 0,01 моля пиридина. Смесь оставляли на ночь, фильтровали. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилового спирта. Выход 83%, температурный интервал существования нематической фазы  $103,0-143,5^\circ\text{C}$ .

Аналогично были получены другие полярные производные 1,3,2-диоксаборинана VIII, выходы и температуры фазовых переходов которых представлены в таблице.

**2-(4-Циано-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинан IX.** Смесь 0,007 моля 2-(4-карбокси-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинана, 0,03 моля хлористого тионила кипятили в колбе с обратным холодильником на протяжении 1 ч. Остаток, полученный после отгонки растворителя, растворяли в 5 мл диоксана, обрабатывали 15 мл водного раствора аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и затем помещали в раствор 10 мл диметилформамида и 0,8 мл хлористого тионила. Выдерживали в течение 1 ч, выливали в водный раствор бикарбоната натрия. Выделившийся продукт экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилового спирта. Выход 47%,  $t_{пл} = 45^\circ\text{C}$ . Найдено, %: C – 63,41; H – 7,14.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BFNO}_2$ . Вычислено, %: C – 63,15; H – 6,07.

**Заключение.** Таким образом, проведенные нами исследования показали, что поляр-

ные производные 1,3,2-диоксаборинана обладают целым рядом преимуществ по сравнению с соединениями, содержащими другие полярные группы, и позволяют в сочетании с неполярными диалкильными мезоморфными соединениями получать разнообразные жидкокристаллические композиции, перспективные для практического использования.

## Литература

1. Geelhaar, T. Liquid crystals for display applications / T. Geelhaar // *Liq. Cryst.* – 1998. – Vol. 24. – P. 91–98.
2. Lagerwall, S. T. Ferroelectric liquid crystals / S. T. Lagerwall, I. Dahl // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1984. – Vol. 114. – P. 151–187.
3. Saiton, G. Estimating dielectric anisotropy of liquid crystal compounds / G. Saiton, M. Saton, E. Hasegawa // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1997. – Vol. 301. – P. 13–18.
4. Синтез и мезоморфные свойства некоторых производных 3-метил-4-цианодифенила / В. С. Безбородов [и др.] // *Журн. орган. химии.* – 1986. – Т. 22. – С. 142–148.
5. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 3-галоген-4-цианофениловых эфиров некоторых замещенных циклогексилфенил- и 4-дифенилкарбоновых кислот / В. С. Безбородов, В. И. Лапаник // *Журн. орган. химии.* – 1990. – Т. 26. – С. 2178–2181.
6. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 4-циано-3-галоген-4-дифениловых эфиров транс-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот и 4-алкилбензойных кислот / В. С. Безбородов, В. И. Лапаник, В. М. Кондратенков // *Журн. орган. химии.* – 1991. – Т. 27. – С. 830–833.
7. Synthesis and mesomorphic properties of some 3-substituted-4-cyanophenyl esters, 4-cyano-3-substituted-4-biphenyl esters of 4-(trans-4-alkylcyclohexyl)-benzoic, 4-alkyl-3-substituted biphenyl-4-carboxylic, trans-4-alkylcyclohexan-carboxylic and 4-alkylbenzoic acids and electrooptic parameters liquid-crystalline compositions containing these compounds / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 1992. – Vol. 11. – P. 373–384.
8. Villiger, A. Synthesis and mesomorphic properties of new liquid crystalline cyclohexylphenyl- and dicyclohexylpyrimidines / A. Villiger, F. Boller, M. Schadt // *Z. Naturforsch.* – 1979. – Vol. 34b. – P. 1535–1541.
9. Синтез и мезоморфные свойства транс-2-алкил-5-карбокси-1,3-диоксанов и их производных / В. С. Безбородов [и др.] // *Журн. орган. химии.* – 1985. – Т. 21. – С. 440–444.
10. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства цис-, транс-2-алкил-5-метил, 5-карбокси-1,3-диоксанов и их производных / В. С. Безбородов // *Журн. орган. химии.* – 1989. – Т. 25. – С. 377–379.



11. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 2-(4-карбоксифенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинанов их цианопроизводных / В. С. Безбородов // Журн. орган. химии. – 1989. – Т. 25. – С. 2168–2170.

12. Безбородов, В. С. Синтез и мезоморфные свойства 2-(4-карбокси-3-галогенфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинанов / В. С. Безбородов, М. Ф. Гребенкин, В. И. Лапаник // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27. – С. 385–388.

13. Bezborodov, V. S. Synthesis and mesomorphic properties of cyanoderivatives of 2-(4-car-

bohydroxy-3-halogenphenyl)-5-alkyl-1,3,2-dioxaborinanes / V. S. Bezborodov, V. I. Lapanik // Liquid Crystals. – 1991. – Vol. 10. – P. 803–807.

14. Bezborodov, V. S. Mesomorphic properties of phenyl 4-(5-alkyl-1,3,2-dioxaborin-2-yl)benzoates. Influence of terminal and lateral substitution / V. S. Bezborodov, R. Dabrowski, V. I. Lapanik // Liquid Crystals. – 1995. – Vol. 18. – P. 213–218.

15. Dabrowski, R. Wlasciwosci mezomorficzne 4-(5-alkilo-1,3,2-dioksaborilo-2)benzoesanow / R. Dabrowski, V. S. Bezborodov, V. I. Lapanik // Biuletyn WAT. – 1994. – Vol. 43. – P. 43–53.

И. П. Антонец, доцент; Я. М. Каток, ст. преподаватель;  
С. В. Нестерова, ассистент

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ 1,4-ПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОМЕТАНА К 4-МЕТОКСИФЕНИЛ(ЦИКЛОПЕНТ-1-ЕНИЛ)МЕТАНОНУ

Michael conjugated addition of nitromethane to 4-methoxyphenylcyclopentene-1-yl-methanone has been shown to give (2-nitromethylcyclopentyl)-(4-methoxyphenyl)methanone with good yield. Due to its high regio- and stereoselectivity the title reaction is perspective in total synthesis of prostaglandin analogues. The synthesized compound proves to be an important precursor of various prostanoids for example by double nitrile oxides approach within which the both prostaglandin side chains are constructed via isoxazole intermediates.

**Введение.** Изучение сопряженного присоединения по Михаэлю нитрометана было предпринято с целью разработки методов введения фрагмента второй боковой цепи простагоидов в цикlopентеновые предшественники, синтезированные посредством восстановительного расщепления цикlopентеноизоксазолинов **1** [1, 2] в рамках изоксазольного подхода [3–5]. Дальнейшее формирование боковой цепи простагоидов (ПГ) в полученных интермедиатах возможно как известными методами, например, путем превращения нитрометильной группы в альдегидную с последующим наращиванием цепи по реакции Виттига [6], так и с помощью нитрилоксидного подхода (схема 1). Последний включает превращение нитрометильной группы в соответствующий нитрилоксид и последующую реакцию 1,3-дипольного циклоприсоединения с разнообразными ненасыщенными дипольярофилами.

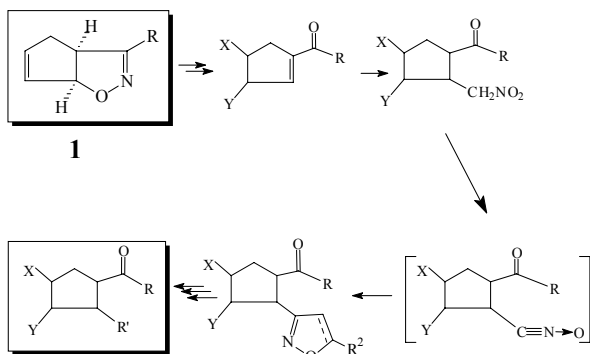


Схема 1

В  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединениях  $\pi$ -электроны карбонильной группы и двойной углерод-углеродной связи образуют единую сопряженную систему, в пределах которой легко передаются эффекты поляризации связей. В силу указанных причин данные соединения обладают большим синтетическим потенциалом и в реакциях с нуклеофилами могут вести себя либо как карбонильные электрофилы, либо проявлять свойства частиц, в которых электрофильный центр локализован на  $\beta$ -углеродном атоме (схема 2). В результате имеется два основных направления

атаки нуклеофила, и, соответственно, реализуется 1,2- или 1,4-сопряженное присоединение. При этом соотношение 1,2- и 1,4-присоединения зависит как от строения карбонильного субстрата, так и от природы нуклеофильного реагента.

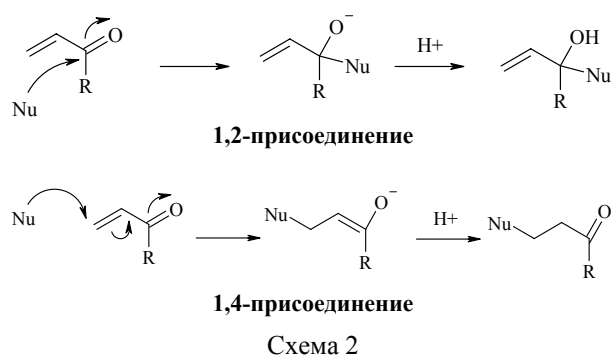


Схема 2

Первое из этих направлений приводит, например в реакции с енонами, к аллиловым спиртам. Однако более интересные синтетические возможности открывает второй путь – 1,4-присоединение нуклеофилов, известное как реакция Михаэля [7].

**Основная часть.** Реакция Михаэля представляет собой эффективный способ удлинения углеродной цепи, а также введения ряда функциональных групп.

В случае использования в качестве акцепторов Михаэля 2-ацилциклопентенов, доступных в результате восстановительного расщепления цикlopентеноизоксазолинов, данная реакция является удобным методом введения в цикlopentanовое кольцо фрагмента второй боковой цепи простагоидов, дальнейшее формирование которой возможно как известными методами, так и в рамках двойного изоксазольного подхода [3, 4].

Нами было изучено взаимодействие нитрометана в присутствии тетраметилгуанидина с 4-метоксифенил(циклопент-1-енил)метаноном **2** в качестве модельного синтона (схема 3).

Ацилциклопентеновые производные были получены в результате восстановительного расщепления цикlopентеноизоксазолинов **1** под действием никеля Ренея в трифторуксусной кислоте [2]. Выбор субстрата обусловлен относительно

простыми спектральными характеристиками, что облегчает последующую интерпретацию данных ЯМР-спектров продуктов.

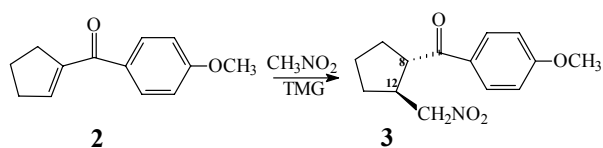


Схема 3

В результате проведения реакции присоединения после обработки смеси был выделен с высоким выходом (83%) соответствующий аддукт **3** (схема 3). При этом образования 1,2-аддукта не наблюдалось, что свидетельствует о высокой региоселективности реакции.

Очевидно, что образование продукта **3** происходит в соответствии с реализацией следующего механизма реакции. В классическом варианте реакции Михаэля в качестве нуклеофилов используют стабилизированные карбанионы, генерируемые из соединений, которые содержат подвижный H-атом, в частности из нитрометана. Активация реагента происходит непосредственно в реакционной среде под действием таких оснований, как тетраметилгуанидин (TMG), метилат натрия и др. (схема 4).

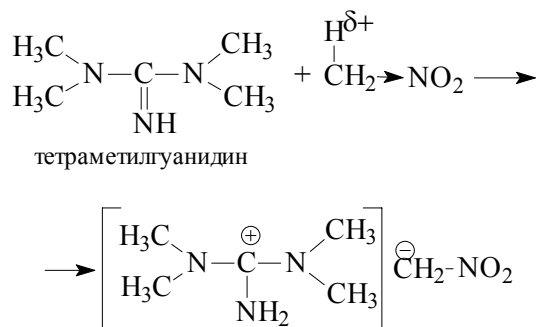


Схема 4

Такой карбанион **4** является слабым основанием благодаря делокализации отрицательного заряда, что можно представить в виде следующих резонансных структур (схема 5).

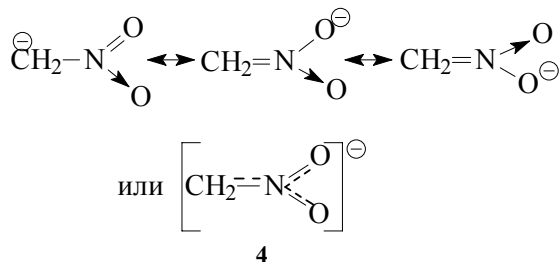


Схема 5

Полученный карбанион далее атакует β-углеродный атом сопряженной системы енона **2**, поляризация связей которого происходит благодаря

влиянию карбонильной группы боковой ацильной цепи субстрата (схема 6).

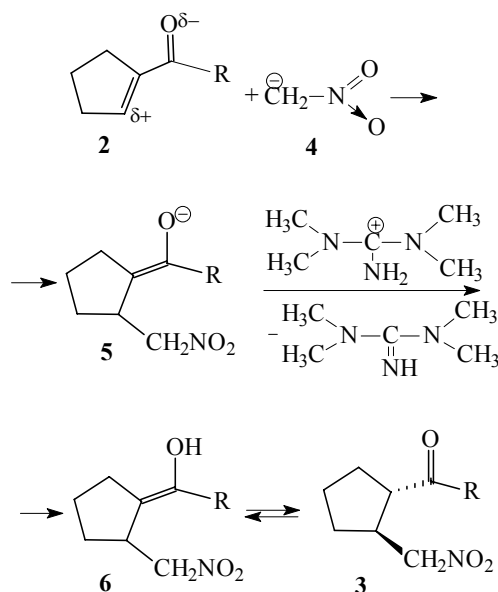


Схема 6

В результате атаки нуклеофила образуется промежуточный аддукт **5**, представляющий собой енольный анион, который далее в результате присоединения протона превращается в соответствующий енол **6**. Кето-енольная таутомерия последнего приводит к продукту **3** с наиболее выгодным *транс*-расположением заместителей.

Структура соединения **3** подтверждена с помощью ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР- и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре продукта **3** наблюдаются полосы поглощения карбонильной группы, сопряженной с ароматическим кольцом (1671 см<sup>-1</sup>), а также характеристические полосы поглощения нитрогруппы (1550 и 1375 см<sup>-1</sup>).

В <sup>1</sup>H ЯМР-спектре продукта **3** (рис. 1) исчезает сигнал винильного протона (6,48 м. д.) исходного енона **2** и появляются в области 4,40 и 4,44 м. д. в виде двух дублетов сигналы, отвечающие двум неэквивалентным протонам нитрометильной группы, образующим АВ-систему. Протон H-12 (используется простагландиновая нумерация атомов) проявляется в виде мультиплета в области 3,27 м. д., а H-8 – в области 3,54 м. д. С помощью экспериментов по двойному резонансу было подтверждено отнесение наблюдаемых в спектре сигналов.

На основании литературных данных известно, что реакция Михаэля преимущественно протекает как *транс*-присоединение, поэтому продукту присоединения нитрометана приписывается *транс*-расположение заместителей в цикlopentanовом кольце. Данная стереохимия подтверждается с помощью спектральных методов, в частности, на основании рассмотрения констант спин-спинового взаимодействия протонов при C-8 и C-12 с привлечением экспериментов по двойному резонансу.

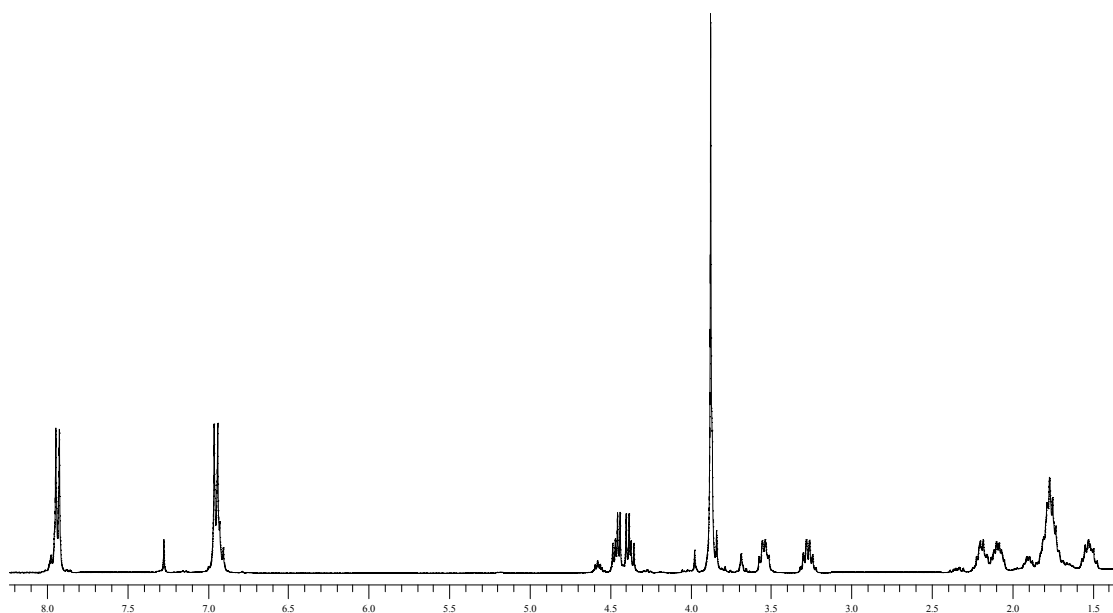


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр нитропроизводного **3**

Так, подавление мультиплетного сигнала метиленовых протонов при С-9 вызывало упрощение мультиплета, отвечающего Н-8, при этом удалось определить КССВ Н-8 и Н-12, равную 7,8 Гц. Ранее было показано, что такая константа спин-спинового взаимодействия соответствует *транс*-изомеру близкого по структуре соединения [2].

На шаростержневой модели продукта **3** (рис. 2) хорошо видно, что ацильная цепь и нитрометильный фрагмент занимают псевдоэкваториальные положения в цикlopentanовом кольце, имеющем твист-конформацию, а Н-8 и Н-12 занимают псевдоаксиальные положения. Такое расположение энергетически наиболее выгодно и реализуется в продукте присоединения нитрометана.

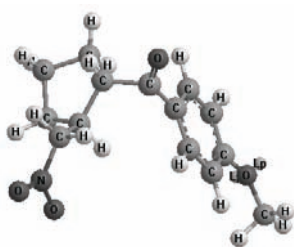


Рис. 2. Шаростержневая модель нитропроизводного **3**

**Экспериментальная часть.** ИК-спектры соединений записаны на ИК-Фурье-спектрометре «Nexus» («Nicolet») в тонком слое для маслообразных продуктов. Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$  записаны на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F<sub>254</sub>» («Merck»), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель –

пары йода или 4%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ . Очистка растворителей проводилась по стандартным методикам [8].

Синтез ацилциклопентена **2** выполнялся по методике [2].

**1,4-Присоединение нитрометана, катализируемое тетраметилгуанидином.** К раствору 0,46 ммоль енона в 3 мл сухого нитрометана при перемешивании и температуре 40–45°C прибавили 10 капель тетраметилгуанидина, после чего реакционную смесь перемешивали при этой температуре, контролируя за ходом реакции с помощью аналитической ТСХ до исчезновения исходного енона. Затем нитрометан отогнали при пониженном давлении, остаток подвергли колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент: эфир – гексан), постепенно повышая полярность элюэнта.

**(2-Нитрометилциклопентил)-(4-метоксифенил)метанон **3**.** (83%). Масло.

ИК-спектр (тонкий слой): 2919, 2849, 1671, 1600, 1550, 1375  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$  Гц): 7,93 д (2H; аром. Н;  $J = 9,0$ ); 6,96 д (2H; аром. Н;  $J = 9,0$ ); 4,44 дд (1H;  $\text{CH}^{\text{A}}\text{HNO}_2$ ;  $J_1 = 11,8$ ;  $J_2 = 6,4$ ); 4,40 дд (1H;  $\text{CHH}^{\text{B}}\text{NO}_2$ ;  $J_1 = 11,8$ ;  $J_2 = 21,0$ ); 3,54 м (1H; Н-8;  $J_1 = 7,8$ ;  $J_2 = 2,5$ ); 3,28 м (1H; Н-12;  $J_1 = 15,1$ ;  $J_2 = 7,4$ ); 2,14–2,22 м (1H;  $\text{H}^{\text{A}}\text{-9}$ ); 2,04–2,12 м (1H; Н-11); 1,70–1,82 м (3H;  $\text{H}^{\text{B}}\text{-9} + 2\text{H-10}$ ); 1,48–1,59 м (1H; Н-11).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 198,93 (C=O); 163,60 + 130,68 + 113,79 (C(Ar)); 79,28 (C-8); 78,75 ( $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ ); 55,42 ( $-\text{OCH}_3$ ); 31,74 (C-11); 30,00 (C-9); 24,48 (C-10).

**Заключение.** Таким образом, экспериментально установлено, что в результате присоединения по Михаэлю нитрометана к продуктам восстановления расщепления цикlopентеноизохсазолинов, содержащих одну из боковых

простаноидных цепей, образуются цикlopентановидные первичные нитросоединения. Последние содержат фрагмент второй боковой цепи ПГ и являются, с одной стороны, удобными источниками нитрилоксидов, которые далее в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными диполярофилами обеспечивают выход к разнообразным аналогам простагландинов в рамках двойного изоксазольного подхода [3, 4], когда обе простаноидные боковые цепи вводятся в цикlopентановый фрагмент с использованием изоксазольных производных. С другой стороны, превращение нитрометильного фрагмента в соответствующий альдегид позволяет осуществить построение второй боковой простаноидной цепи с использованием известных методов, например реакции Виттига. Следует отметить, что высокая регио- и стереоселективность реакции сопряженного присоединения нитрометана к енонам обеспечивает перспективность ее применения в целенаправленном синтезе аналогов таких сложных природных соединений, как простагландины.

#### Литература

1. Лахвич, Ф. А. Синтез конденсированных изоксазолинов на основе цикlopентадиена / Ф. А. Лахвич, И. П. Антoневич, Я. М. Каток // Докл. НАН Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 55–58.
2. Антoневич, И. П. Взаимодействие 3-фенилциклопентено-изоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / И. П. Антoневич, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.
3. Антoневич, И. П. 2-Ацилциклопент-2-ен-1-олы в синтезе простаноидов / И. П. Антoневич, Ф. А. Лахвич, А. А. Ахрем // Журн. орган. химии. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 25–28.
4. Антoневич, И. П. Формирование  $\omega$ -цепи простаноидов в 2-ацил-1,1-этилендиоксидциклопент-2-енах / И. П. Антoневич, Ф. А. Лахвич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1999. – № 2. – С. 76–80.
5. Лахвич, Ф. А. Производные изоксазола в синтезе простаноидов / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева // Журн. орган. химии. – 1999. – Т. 35, вып. 12. – С. 1749–1781.
6. Ono, N. The Nitro Group in Organic Synthesis / N. Ono. – West Lafayette: Wiley – VCH, 2001. – 372 p.
7. Synthesis of Prostaglandins. Convenient Synthesis of Misoprostol / H. Park [et. al] // Bull. Korean Chem. Soc. – 1993. – Vol. 14, № 1. – P. 2–4.
8. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. Chai, C. L. L. Chai. – 5-th ed. – Elsevier, 2003. – 609 p.

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ РЯДА 3-АРИЛ- И 3-АЛКИЛЦИКЛОПЕНТЕНОИЗОКСАЗОЛИНОВ

The title reaction has been studied as the method of the prostanoids syntons formation from cyclopenteneisoxazolines, the key intermediates in prostaglandin synthesis by nitrile oxides approach. Series of hydroxyketones with aromatic and aliphatic side chains has been obtained with good yields. The formation of *trans*-isomers of hydroxyketones as byproducts along with *cis*-isomers has been observed for cyclopenteneisoxazolines with aromatic substituents. The synthesized compounds are intermediates in total synthesis of prostaglandin analogues, as well as perspective biologically active substances.

**Введение.** Синтез простагландинов (ПГ) и их аналогов представляет собой актуальную задачу, в решении которой принимают участие многие ученые, работающие в области органического синтеза. Это обусловлено важностью простагландинов как чрезвычайно активных природных биорегуляторов, которые присутствуют практически во всех тканях млекопитающих и играют ключевую роль в функционировании важнейших физиологических систем: дыхания, пищеварения, репродукции и др.

Многочисленные схемы синтеза простаноидов основаны на введении двух боковых ПГ цепей в цикlopentanовые производные. В рамках разрабатываемого нами изоксазольного (нитрилоксидного) метода [1, 2] данная задача решается с использованием цикlopентеноизоксазолинов **1** в качестве ключевых интермедиатов (схема 1).

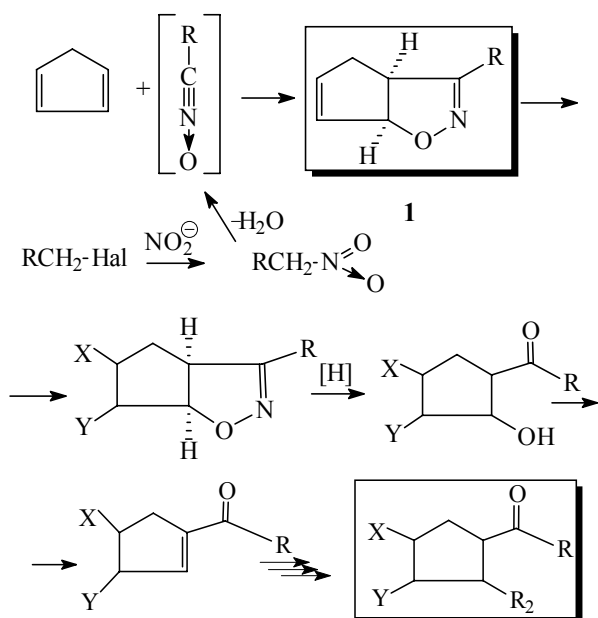


Схема 1

При этом введение одной из боковых цепей ПГ осуществляется в ходе синтеза цикlopентеноизоксазолинов **1** посредством реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения соответствующих нитрилоксидов к цикlopентадиену [3]. Дальнейшая трансформация указанных соеди-

нений **1** включает раскрытие изоксазольного гетероцикла в соответствующие β-гидроксикетоны с последующим формированием второй боковой цепи простаноидов. Последнее возможно как известными методами, например, с использованием литийкупратных реагентов или фосфорорганических соединений, так и в рамках нитрилоксидного (изоксазольного) подхода (схема 1).

Применение изоксазольных интермедиатов в синтезе многочисленных природных и родственных им соединений обусловлено поливариантностью синтетического потенциала производных изоксазола, получение которых с помощью реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения, с одной стороны, обеспечивает конструирование углеродного скелета целевого соединения. С другой стороны, реализация латентной дифункциональности изоксазольного гетероцикла дает выход к разнообразным бифункциональным производным: β-гидроксинитрилам, β-гидроксикетонам, β-эноксидам, γ-аминоспиртам и др. Это позволяет осуществить введение функциональных групп, присутствующих в структуре целевого соединения или необходимых для его дальнейшего синтеза.

**Основная часть.** Настоящее исследование проведено в рамках реализации нитрилоксидной схемы синтеза простаноидов на основе цикlopентеноизоксазолинов и посвящено изучению восстановительного расщепления указанных соединений посредством каталитического гидрирования [4–7].

Реализация латентной дифункциональности изоксазолинов возможна благодаря лабильности связи N–O и осуществляется, как правило, под действием восстановителей или оснований. Восстановительное расщепление цикlopентеноизоксазолинов **1** в присутствии кислотных катализаторов представляет собой сложный многостадийный процесс, в результате которого в зависимости от условий проведения реакции возможно образование в качестве основных целого ряда продуктов (схема 2) [8].

В данной работе первоначальное изучение реакции проводилось с использованием модельного

соединения — 3-(*n*-метоксифенил)циклопент-5-еноизоксазолина **1a** ( $R = -C_6H_4-OCH_3-n$ ).

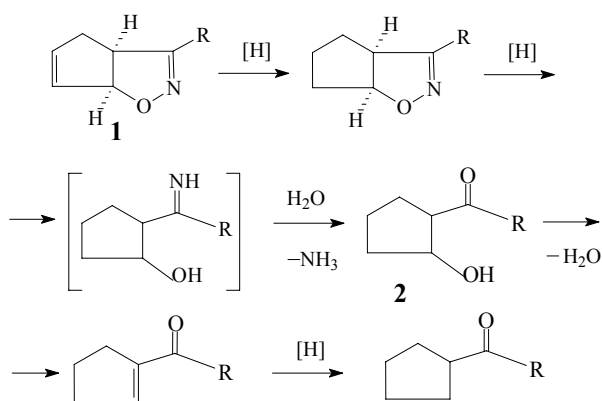


Схема 2

Каталитическое гидрирование проводили при комнатной температуре в атмосфере водорода в водно-метанольной среде (1 : 15) на никеле Ренея в присутствии борной кислоты до прекращения поглощения водорода (схема 3). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. Полученную после отделения катализатора реакцию смесь разделяли хроматографически с помощью препаративной ТСХ. В результате были выделены с хорошими выходами целевые гидроксикетоны (**2a**, **3a**) в виде смеси стереоизомеров.

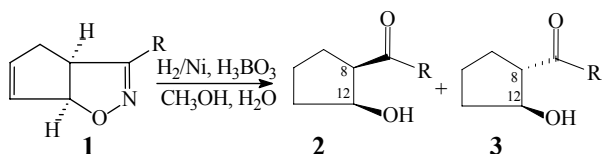


Схема 3

Далее каталитическому гидрированию подвергали ряд цикlopентеноизоксазолинов с различными заместителями **1б–г**. Восстановление осуществляли как и ранее в синтезе с модельным соединением. В результате восстановления были получены в качестве основных продуктов соответствующие *цис*-гидроксикетоны **2a–г** (схема 3). Установили, что выходы целевых продуктов увеличиваются при проведении гидрирования на предварительно насыщенном водородом никеле Ренея.

Выходы продуктов каталитического гидрирования представлены в таблице.

Из литературных источников известно, что каталитическое гидрирование изоксазолинов в данных условиях протекает стереоспецифично с сохранением стереохимии исходного соединения [5–7]. Однако в случае гидрирования цикlopентеноизоксазолинов с ароматическими заместителями наряду с *цис*-изомерами происходило образование соответствующих *транс*-гидроксикетонов **3a**, **б**.

Таблица  
Результаты каталитического гидрирования  
циклопентеноизоксазолинов

| № соединения   | Продукт | Выход ( <b>2</b> , <b>3</b> ), %               |
|----------------|---------|------------------------------------------------|
| <b>2a + 3a</b> |         | 57,7                                           |
| <b>2б + 3б</b> |         | 81,1<br>( <i>цис</i> : <i>транс</i> – 1,8 : 1) |
| <b>2б</b>      |         | 52,2                                           |
| <b>3б</b>      |         | 28,9                                           |
| <b>2в</b>      |         | 83,0                                           |
| <b>2г</b>      |         | 81,0                                           |

Следует отметить, что в случае восстановительного расщепления 3-фенилциклопентеноизоксазолина **1б** удалось разделить изомерные *цис*- и *транс*-гидроксикетоны **2б** и **3б** в соотношении 1,8 : 1 с суммарным выходом 81%. Для *n*-метоксифенилгидроксикетона **2a** примесь *транс*-изомера **3a** наблюдалась в спектре ПМР в соотношении *цис* : *транс* – 1 : 0,3.

Образование *транс*-изомера **3** возможно посредством keto-енольной таутомерии гидроксикетона **2** (схема 4).

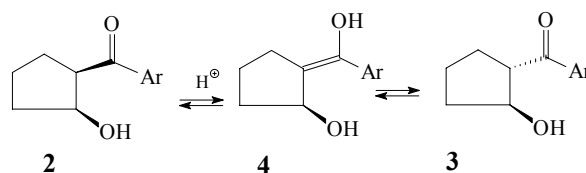


Схема 4

Очевидно, что в присутствии борной кислоты первоначально протекает енолизация *цис*-изомера **2** с образованием промежуточного енола **4**, который далее превращается в более устойчивый *транс*-изомер **3**. Следует отметить, что при каталитическом гидрировании изоксазолинов с алкильными заместителями образование *транс*-изомера не наблюдалось.

Структура выделенных соединений доказана с помощью ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре гидроксикетонов **2а, б** и **3а, б** по сравнению со спектрами исходных изоксазолинов появляется широкая полоса поглощения ОН-группы в области  $3413\text{ см}^{-1}$  наряду с интенсивной полосой поглощения карбоксильной группы, сопряженной с бензольным кольцом ( $1667\text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах продуктов **2 в, г** присутствуют характеристическая полоса поглощения ОН-группы в области  $3400\text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения несопряженной карбоксильной группы ( $1701\text{ см}^{-1}$ ).

В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре гидроксикетона **2а** (рисунок) по сравнению со спектром исходного изоксазолина **1а** исчезают сигналы винильных протонов Н-10 (5,94 м. д.) и Н-11 (5,88 м. д.) и сигналы, характерные для изоксазолинового гетероцикла: Н-12 (5,78 м. д.) и Н-8 (4,33 м. д.). Последние проявляются в области 4,53–4,57 м. д. (Н-12) и 3,61 м. д. (Н-8). Образование *транс*-изомера подтверждается наличием в области 3,50 м. д. сигнала с интегральной интенсивностью 0,3, который отвечает протону Н-8 соединения **3а**.

Доказательство стереохимии в гидроксикетоне **2а** осуществлялось на основании констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, в частности основному продукту гидрирования приписана структура с относительным *цис*-расположением С-8 и С-12 протонов.

Сигналы протонов бензольного кольца гидроксикетона **2а** наблюдаются в области 7,96 м. д. (2Н) и 6,92 м. д. (2Н), а синглетный сигнал метоксигруппы – при 3,85 м. д.

Аналогичным образом было доказано строение синтезированных гидроксикетонов **2б–г**.

**Экспериментальная часть.** ИК-спектры полученных соединений были записаны на ИК-Фурье-спектрометре «Nexus» («Nicolet») в тонком слое для маслообразных продуктов. Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$  с ТМС в качестве внутреннего стандарта получены на спек-

трометре «Bruker AVANCE» (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках с силикагелем «Kieselgel 60 F<sub>254</sub>» («Merck»), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [9].

**Каталитическое гидрирование циклопентеноизоксазолинов.** Каталитическое количество никеля Ренея перемешивали на магнитной мешалке в атмосфере водорода до прекращения поглощения газа, после чего в реакционную колбу добавили 10,60 ммоль борной кислоты и раствор 2,65 ммоль изоксазолина в 8 мл смеси метанол и вода в соотношении 15 : 1. Смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере водорода до прекращения поглощения газа. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. После окончания реакции реакционную смесь для отделения осадка профильтровали через слой адсорбента, который дополнительно промыли метанолом. Фильтрат упарили, остаток растворили в эфире и сушили сульфатом натрия. Продукты выделяли с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле.

**(2-Гидроксициклопентил)-(4-метилокси-фенил)метанон 2а, 3а.** (57,7%). Масло.

**ИК-спектр (тонкий слой):** 3413 (ОН), 2956, 2872, 2837, 1667, 1601, 1575, 1512, 1260, 1225, 1173, 1029  $\text{см}^{-1}$ .

**Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$  Гц):** 7,96 д (2Н;  $J = 9,0$ ; аром. Н); 6,92 д (2Н;  $J = 9,0$ ; аром. Н); 4,53–4,57 м (1Н; Н-12;  $J_1 = 5,38$ ;  $J_2 = 5,12$ ); 3,85 с (3Н;  $-\text{OCH}_3$ ); 3,61 м (1Н; Н-8,  $J_1 = 12,8$ ;  $J_2 = 7,43$ ;  $J_3 = 5,12$ ); 1,94–2,16 м (2Н; Н-11 + Н-9); 1,66–1,89 м (4Н; Н-9 + Н-11 + Н-10 $\alpha$  + Н-10 $\beta$ ).

**Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ):** 200,44 (C=O); 163,44 ( $-\text{CO}-\text{C}(\text{Ar})$ ); 130,83 + 130,66 + 113,82 ( $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ); 75,92 ( $-\text{C}-\text{OH}$ ); 55,42 ( $-\text{OCH}_3$ ); 47,69 (C-8); 34,92 (C-11); 28,77 (C-9); 22,01 (C-10).

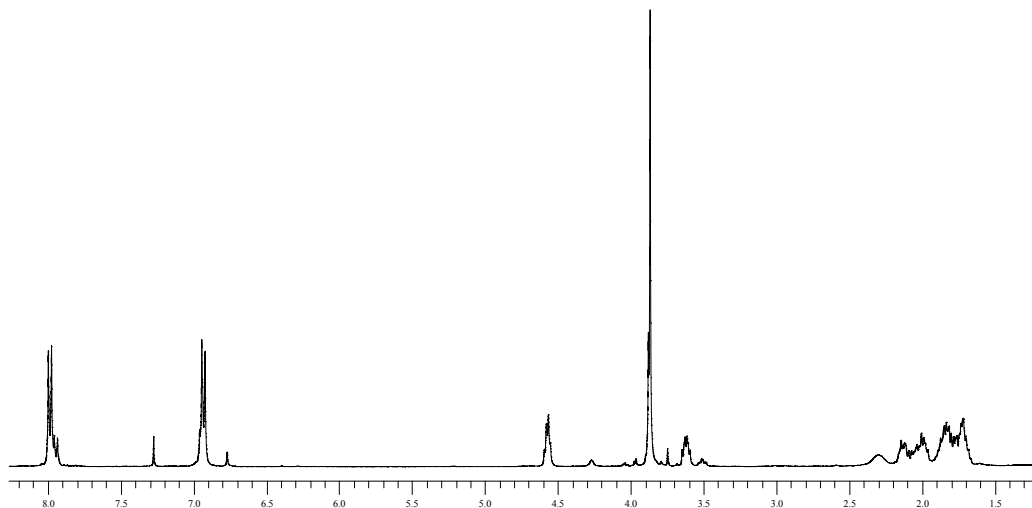


Рисунок.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 2-(4-метоксибензоил)циклопентан-1-ола **2а**



**(2-Гидроксициклопентил)-(4-фенил)-метаноны 26 и 36.** (81,1%). Масло.

ИК-спектр смеси *цис*- и *транс*-изомеров (тонкий слой): 3446, 2955, 2925, 2853, 1721, 1680, 1641  $\text{см}^{-1}$ .

Спектр  $\text{C}^{13}$  ЯМР смеси *цис*- и *транс*-изомеров 26 и 36 ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 213,00 (C=O); 138,97 (C(Ph)); 133,47 + 128,69 + 128,31 ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ); 74,92 (C-OH); 50,95 (C-8); 34,62 (C-11); 28,03 (C-9); 22,32 (C-10).

Спектр  $\text{H}^1$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$  Гц) *цис*-(2-гидроксициклопентил)-(4-фенил)-метанола 26 (52,2%): 7,97 д (2H; аром. H;  $J = 7,4$ ); 7,60 т (1H; аром. H;  $J = 7,4$ ); 7,48 т (2H; аром. H;  $J_1 = 7,9$ ;  $J_2 = 7,4$ ); 4,59 кв (1H; H-12;  $J_1 = 5,9$ ;  $J_2 = 3,8$ ); 3,59 тд (1H; H-8;  $J_1 = 9,2$ ;  $J_2 = 3,8$ ); 1,98–2,12 м (3H; 2H-11 + H-9); 1,70–1,89 м (3H; 2H-10 + H-9).

Спектр  $\text{H}^1$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$  Гц) *транс*-(2-гидроксициклопентил)-(4-фенил)-метанола 36 (28,9%): 8,00 д (2H; аром. H;  $J = 7,7$ ); 7,56 т (1H; аром. H;  $J = 7,4$ ); 7,46 т (2H; аром. H;  $J = 7,7$ ); 4,59 кв (1H; H-12;  $J_1 = 5,6$ ;  $J_2 = 5,1$ ); 3,69 тд (1H; H-8;  $J_1 = 5,1$ ;  $J_2 = 6,1$ ;  $J_3 = 1,5$ ); 2,13–2,20 + 1,95–2,03 м (2H; H-9); 1,68–1,90 м (4H; H-10 + H-11).

**1-(2-Гидроксициклопентил)-3-метилбутан-1-он 2в.** (81%). Масло.

ИК-спектр (тонкий слой): 3400, 1702  $\text{см}^{-1}$ .

Спектр  $\text{H}^1$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$  Гц): 4,36 кв (1H; H-12;  $J_1 = 6,1$ ;  $J_2 = 12,2$ ); 2,75 тд (1H; H-8;  $J_1 = 5,9$ ;  $J_2 = 8,2$ ;  $J_3 = 14,3$ ); 2,36–2,40 дд (2H;  $-\text{CH}_2-$ ); 2,12–2,21 м (1H;  $-\text{CH}-$ ); 1,90–2,06 м (2H; H-9); 1,75–1,81 м (1H; H-10); 1,47–1,60 м (3H; H-10 + 2\*H-11); 0,90 (3H;  $-\text{CH}_3$ ) + 0,93 (3H;  $-\text{CH}_3$ ).

**1-(2-Гидроксициклопентил)-бутан-1-он 2г.** (83%). Масло.

ИК-спектр (тонкий слой): 3382, 1701  $\text{см}^{-1}$ .

Спектр  $\text{H}^1$  ЯМР ( $\delta$  м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$  Гц): 4,38 кв (1H; H-12;  $J_1 = 6,0$ ;  $J_2 = 11,8$ ); 2,80 тд (1H; H-8;  $J_1 = 7,4$ ;  $J_2 = 8,2$ ;  $J_3 = 14,6$ ); 2,48 дт (2H;  $\text{COCH}_2$ ); 1,90–2,08 м (2H; H-9); 1,70–1,81 м (1H; H-11); 1,52–1,70 м (5H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  + 2\*H-10 + H-11); 0,90 (3H;  $-\text{CH}_3$ ).

**Заклучение.** Установлено, что восстановительное расщепление цикlopентеноизоксазолинов в условиях каталитического гидрирования на никеле Ренея в присутствии кислот приводит к образованию 2-ацилциклопентан-1-олов с хорошими выходами. В результате реакции происходило не только расщепление изоксазолинового гетероцикла, но и восстановление C=C-связи цикlopентанового кольца исходных соединений. При проведе-

нии титульной реакции с цикlopентеноизоксазолинами, содержащими ароматические заместители наряду с ожидаемыми *цис*-гидроксикетонами, были также получены *транс*-гидроксикетоны, что ранее не было описано в литературе.

Синтезированные соединения являются, с одной стороны, перспективными предшественниками для синтеза новых 7- или 13-оксапростаноидов, а с другой стороны, представляют интерес в плане изучения их биологической активности.

## Литература

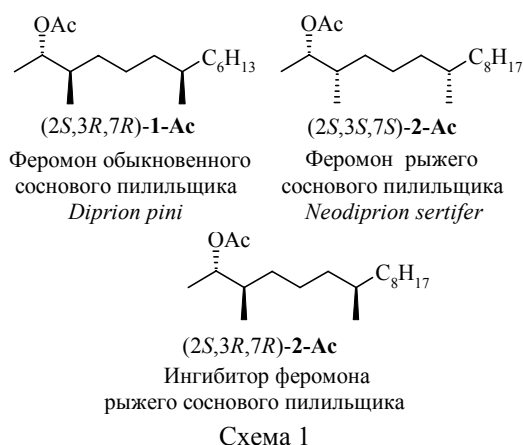
1. Лахвич, Ф. А. Производные изоксазола в синтезе простаноидов / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева // Журн. орган. химии. – 1999. – Т. 35, вып. 12. – С. 1749–1781.
2. Лахвич, Ф. А. Синтез, химические трансформации и проблемы применения производных изоксазола в полном химическом синтезе природных соединений / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева, А. А. Ахрем // Химия гетероцикл. соед. – 1989. – № 4. – С. 435–453.
3. Лахвич, Ф. А. Синтез конденсированных изоксазолинов на основе цикlopентадиена / Ф. А. Лахвич, И. П. Антонеvич, Я. М. Каток // Докл. НАН Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 55–58.
4. Kozikowski, A. Methods for the conversion of isoxazolines to  $\beta$ -hydroxyketone / A. Kozikowski, M. Adamczyk // Tetrahedron Lett. – 1982. – Vol. 23, № 31. – P. 3123–3126.
5. Gurran, D. P. A short synthesis of  $\gamma$ -hydroxycyclopentenones / D. P. Gurran // Tetrahedron Lett. – 1983. – Vol. 24, № 33. – P. 3443–3446.
6. Изоксазолиновый подход к синтезу 7-кетопростаноидов / Ф. А. Лахвич [и др.] // Химия гетероцикл. соед. – 1988. – № 7. – С. 966–971.
7. Антонеvич, И. П. Синтез 2-ацил-1,1-этилендиоксициклопент-2-енов / И. П. Антонеvич, Ф. А. Лахвич // Журн. орган. химии. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 718–721.
8. Антонеvич, И. П. Взаимодействие 3-фенилциклопентеноизоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / И. П. Антонеvич, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.
9. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. Chai, C. L. L. Chai. – 5-th ed. – Elsevier, 2003. – 609 с.

К. Н. Прохоревич, ассистент; А. В. Бекиш, ассистент (БГУ)

# СИНТЕЗ ДИАСТЕРЕОМЕРНО ОБОГАЩЕННЫХ АТТРАКТАНТОВ ОБЫКНОВЕННОГО И РЫЖЕГО СОСНОВЫХ ПИЛИЛЬЩИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ НА КЛЮЧЕВЫХ СТАДИЯХ

The article deals with synthesis of diastereomerically enriched pheromones of pine sawfly *Diprion pini* and red pine sawfly *Neodiprion sertifer* using reactions of radical addition to the carbon-carbon double bond. The method has proved to be suitable to obtain useful functionalized compounds with a methyl-branched carbon skeleton. These compounds were used as key building blocks in new and efficient synthetic schemes leading to pheromones. A critical review is given of the methods for synthesis of diastereomerically pure pheromones being in actually in use. Advantages and shortcomings of the method used are discussed.

**Введение.** Известные к настоящему времени синтезы феромонов обыкновенного (*Diprion pini*) и рыжего (*Neodiprion sertifer*) сосновых пилильщиков можно разделить на три группы: синтезы рацемических, диастереомерно чистых и энантиомерно чистых феромонов [1–14]. В Беларуси были успешно испытаны все три типа аттрактантов пилильщиков (схема 1) [13, 14].



Известно, что диастереомеры природных феромонов либо лишены биологической активности, либо проявляют слабую (2*S*,3*R*,7*S*)-2-**Ac** или сильную (2*S*,3*R*,7*R*)-2-**Ac** ингибирующую активность. Поскольку природный феромон рыжего соснового пилильщика и его ингибиторы являются диастереомерами по положениям **2** и **3**, то синтез 2*S*\*,3*S*\* диастереомеров увеличивает долю действующего компонента вдвое и заметно уменьшает количество ингибиторов.

**Основная часть.** Критический анализ известных методов синтеза позволяет заключить, что в настоящее время наиболее простым способом получения индивидуальных 2*S*\*,3*S*\*- и 2*S*\*,3*R*\*-диастереомеров феромонов сосновых пилильщиков является подход, основанный на коммерчески доступных *цис*- и *транс*-2,3-эпоксидбутанах [1, 10]. Диастереомерная чистота этих перспективных «строительных блоков» >99%, а стоимость составляет около 200 дол. США за 5 г. Очевидными достоинствами синтезов на их ос-

нове являются высокий выход и малое число стадий. В случае необходимости 2*S*\*,3*S*\*-диастереомеры методом энантиоселективного ацилирования в присутствии липаз относительно легко расщепляются на индивидуальные 2*S*,3*S*- и 2*R*,3*R*-энантиомеры [1, 9]. Ранее мы предложили альтернативный подход [4] для получения феромона *Diprion pini*. Он основан на известных, открытых ранее синтезах [2, 3] молекул феромонов через рацемический (±)-*транс*-3,4-диметил-γ-бутиролактон **3** либо (±)-*цис*-3,4-диметил-γ-бутиролактон **3** (схема 2).

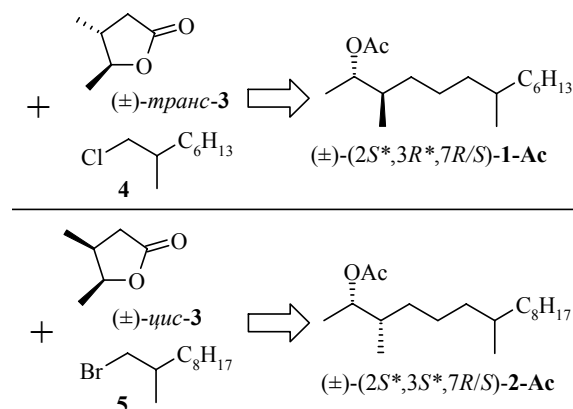


Схема 2

Достоинствами этого подхода считаются простота и дешевизна синтеза основных фрагментов молекул – (±)-*транс*-3,4-диметил-γ-бутиролактона **3**, 2-метил-1-хлороктана **4** и 1-бром-2-метилдекана **5**. Одной из ключевых стадий синтеза является радикальное присоединение этанола к этилкротонату **6** с последующей лактонизацией в (±)-*транс*-3,4-диметил-γ-бутиролактон **3** [4, 15] (схема 3).

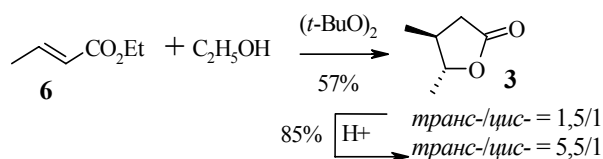
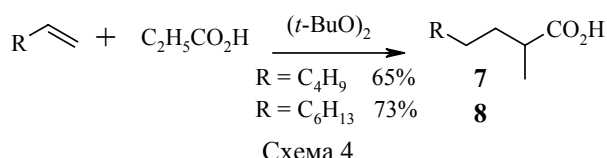


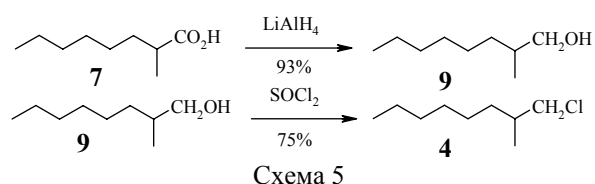
Схема 3

Этот способ позволяет получать *транс*-лактон **3** в препаративных количествах из доступного этилкротоната **6**. Другой фрагмент молекулы феромона – 2-метил-1-хлороктан **4** – может быть синтезирован из 2-метилоктановой кислоты **7**. Нами был модифицирован описанный в литературе синтез, основанный на радикальном присоединении метилпропионата к гексену-1 при повышенном давлении в автоклаве с получением метил-2-метилоктаноата (выход 32%) [16]. Увеличение количества инициатора радикальной реакции позволило нам синтезировать 2-метилоктановую кислоту **7** из гексена-1 и пропионовой кислоты без использования автоклава с выходом 65% (схема 4).

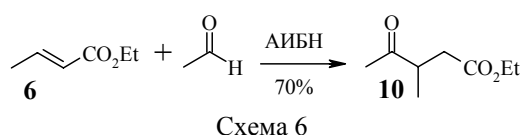


В свою очередь 2-метилдекановая кислота **8** также может быть получена сходным образом с выходом 73% [17]. Очевидным достоинством данного подхода можно считать его простоту, эффективность и возможность получения  $\alpha$ -метилразветвленных карбоновых кислот в количествах нескольких сотен грамм из дешевых реагентов без применения растворителей.

2-Метилоктановая **7** и 2-метилдекановая **8** кислоты были восстановлены LiAlH<sub>4</sub> в соответствующие спирты с выходом >90%. Спирт **9** превратили в хлорид **4** по стандартной методике с выходом 75% (схема 5).



Для синтеза ацетата диастеремерно обогащенного (2*S*\*,3*S*\*,7*R*/*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-ола [(2*S*\*,3*S*\*,7*R*/*S*)-2-Ac] мы использовали реакцию свободнорадикального присоединения ацетальдегида к этилкротонату **6** с получением эфира кетокислоты **10** (схема 6).

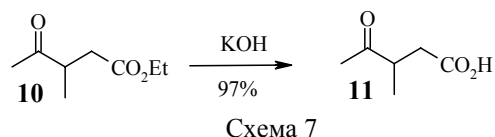


В литературе описан сходный синтез с выходом 53% [18]. Его недостатками являются использование 18-кратного избытка альдегида и бензола в качестве растворителя. Более того, иницирование радикальной реакции осущест-

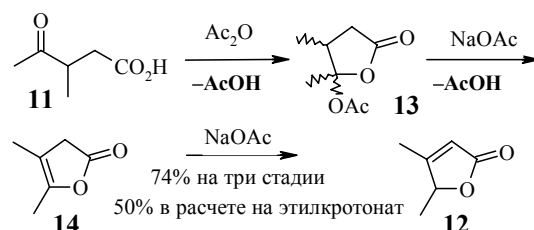
влялось посредством УФ-облучения ртутной лампы в присутствии сенсibilизатора – бензофенона – в реакторе специальной конструкции. Анализ литературных данных позволил нам остановиться на 4-кратном избытке ацетальдегида, применении автоклава, температуре 78°C и АИБН в качестве инициатора [19, 20].

Поскольку реакция присоединения по кратной С=С-связи имеет короткие кинетические цепи, нами были найдены оптимальные условия внесения инициатора. Оказалось, что добавление в реакционную смесь 1 моль. % АИБН к моменту его полного распада (4 ч, 78°C) приводит к накоплению 8% продукта; введение сразу 10% инициатора способствовало получению лишь 12% продукта. Мы предложили вносить по 1% инициатора в 20 приемов (2 раза в сутки) до его общего количества ~20%, что позволило получить выход 70% при конверсии субстрата ~85%.

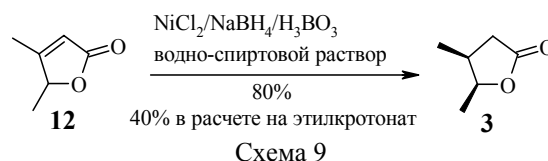
Гидролиз эфира **10** с последующей обработкой кислоты **11** уксусным ангидридом [21] дали ненасыщенный лактон **12** с выходом 50% в расчете на этилкротонат **6** (схема 7).



Отщепление уксусной кислоты от лактона **13** сопровождалось описанной в литературе основно-катализируемой миграцией двойной связи лактона **14** [22] (схема 8).



Каталитическое гидрирование лактона **12** системой NiCl<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в водно-спиртовом растворе [6] позволило получить целевой ( $\pm$ )-*цис*-лактон **3** с выходом 80% и соотношением *цис*-/*транс*- = 10/1 (схема 9).



Диастеремерно обогащенные аттрактанты обыкновенного – ацетат (2*S*\*,3*R*\*,7*R*/*S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола [(2*S*\*,3*R*\*,7*R*/*S*)-1-Ac],

и рыжего – пропионат (2*S*\*,3*S*\*,7*R*/*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-ола [(2*S*\*,3*S*\*,7*R*/*S*)-2-Pr] сосновых пилильщиков были получены из лактонов (±)-*транс*-3 и (±)-*цис*-3, а также алкилгалогениды 4 и 5, согласно методикам [4, 6].

**Экспериментальная часть.** Использованные в ходе выполнения работы реактивы имели квалификацию «чистые» или «химически чистые». Очистка растворителей производилась, согласно методам [23]. Физико-химические константы всех исходных и синтезированных соединений соответствовали литературным данным. Перекись *трет*-бутила [24], 2-метилдекановая кислота 8 [17], 2-метилдекан-1-ол [2], (±)-*цис*-3,4-диметил-γ-бутиролактон 3 [6], (±)-*транс*-3,4-диметил-γ-бутиролактон 3 [4] и 1-бром-2-метилдекан 5 [2, 6] были получены по опубликованным методикам.

Контроль протекания реакций и индивидуальности синтезированных соединений осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» («Kavallier»). Аналитическая газовая хроматография проводилась на приборе «HP 5890 Series II» с гелием в качестве газа-носителя на капиллярной колонке «INNOWAX».

ИК-спектры растворов соединений в CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub> записаны на спектрофотометрах «Spectord 75 IR» или «Vertex 70». Спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР записаны на приборе «Bruker AC 400» с рабочими частотами 400 и 100 МГц соответственно в CDCl<sub>3</sub> (TMS с δ = 0,00 м. д. или CHCl<sub>3</sub> с δ = 7,26 м. д. для <sup>1</sup>H и CDCl<sub>3</sub> с δ = 77,00 м. д. для <sup>13</sup>C в качестве внутреннего стандарта).

**Этил 3-метил-4-оксопентаноат 10.** Реакция проводилась в автоклаве при рабочем давлении 10–20 атм. К раствору этилкротоната 6 (57 г, 500 ммоль) в ацетальдегиде (88,0 г, 2000 ммоль) прибавили 20 порций по 0,68 г АИБН (общее количество 13,6 г, 100 ммоль) с интервалом 3–5 ч при температуре 78°C. По окончании синтеза из реакционной смеси отогнали ацетальдегид, а затем в вакууме водоструйного насоса (*t*<sub>кип</sub> = 95–100°C, 18 мм рт. ст.) перегнали эфир кетокислоты 10. В качестве основной примеси (~14%), согласно спектральным данным, в эфире 10 был обнаружен продукт распада АИБН – динитрил тетраметилантарной кислоты. Его отделили от целевого продукта путем вымораживания при –20°C (динитрил выпал в осадок), что уменьшило его количество до 3%. Кетоэфир 10 (55,2 г, 349 ммоль, 70%) был получен в виде бесцветной жидкости с приятным цветочным запахом.

ИК-спектр (CCl<sub>4</sub>, ν, см<sup>–1</sup>): 2980, 2935, 2880, 1735, 1720, 1460, 1415, 1375, 1345, 1275, 1185, 1160, 1035, 960.

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1,15 (д, *J* = 7,3 Гц, 3H, 3-Me); 1,24 (т, *J* = 7,2 Гц, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,22 (с, 3H, 5-H); 2,29 (дд, *J* = 16,9;

5,4 Гц, 1H, 2-H); 2,75 (дд, *J* = 16,9; 8,7 Гц, 1H, 2-H); 3,01 (уш. секстет, *J* = 7,2 Гц, 1H, 3-H); 4,11 (кв, *J* = 7,2 Гц, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 13,9; 16,2; 28,1; 36,7; 42,5; 60,3; 172,0; 210,5.

**3-Метил-4-оксопентановая кислота 11.** К смеси эфира 10 (10,43 г, 66 ммоль) и 10 мл воды добавили гидроксид калия (5,6 г, 100 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 40°C, затем обработали 36%-ной соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали 4×50 мл диэтилового эфира. Объединенные эфирные вытяжки осушили MgSO<sub>4</sub>, а растворитель упарили при пониженном давлении, что позволило получить кислоту 11 (8,32 г, 64 ммоль, 97%) в виде вязкой бесцветной жидкости.

ИК-спектр (CCl<sub>4</sub>, ν, см<sup>–1</sup>): 2975, 2935, 2880, 1720, 1715, 1460, 1435, 1415, 1400, 1380, 1355, 1285, 1230, 1215, 1170, 1125, 1085, 1065, 940.

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1,17 (д, *J* = 7,0 Гц, 3H, 3-Me); 2,21 (с, 3H, 5-H); 2,34 (дд, *J* = 17,2; 5,1 Гц, 1H, 2-H); 2,81 (дд, *J* = 17,2; 8,8 Гц, 1H, 2-H); 2,99 (уш. секстет, *J* = 7,1 Гц, 1H, 3-H); 10,4–11,2 (шир. с, 1H, COOH).

Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 16,3; 28,1; 36,4; 42,4; 177,8; 211,0.

**4,5-Диметилфуран-2(5H)-он 12.** Смесь кетокислоты 11 (11,98 г, 92 ммоль) и уксусного ангидрида (15,3 г, 150 ммоль) перемешивали при 90°C в течение 3 ч, затем прибавили раствор гидроксида натрия (6 г, 150 ммоль) в воде (15 мл) и перемешивали еще 3 ч при 90°C. После охлаждения реакционную смесь медленно прибавили к раствору K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (13,8 г, 100 ммоль) в воде (20 мл). Полученную смесь экстрагировали 4×50 мл диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные вытяжки осушили MgSO<sub>4</sub>, а растворитель упарили при пониженном давлении, что позволило после перегонки (*t*<sub>кип</sub> = 95–97°C, 20 мм рт. ст.) получить ненасыщенный лактон 12 (7,61 г, 68 ммоль, 74%) в виде бесцветной вязкой жидкости с приятным медовым запахом.

ИК-спектр (CCl<sub>4</sub>, ν, см<sup>–1</sup>): 2980, 2933, 2900, 1760, 1647, 1280, 1167, 1160, 1080, 947, 887, 853.

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1,43 (д, *J* = 6,9 Гц, 3H, 4-Me); 2,06 (с, 3H, 3-Me); 4,90 (кв, *J* = 6,8 Гц, 1H, 4-H); 5,79 (с, 1H, 2-H).

Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 13,4; 17,8; 80,8; 116,0; 169,9; 172,9.

**2-Метилоктановая кислота 7.** К кипящей пропионовой кислоте (237 г, 3,2 моль) прибавляли в течение 5 ч раствор гексена-1 (16,8 г, 200 ммоль) и перекиси *трет*-бутила (11,68 г, 80 ммоль) в пропионовой кислоте (60 мл). После охлаждения реакционную смесь перелили в прибор для перегонки и фракционировали. Первую фракцию (60–130°C) отбросили, вторую фракцию (120–150°C), содержащую преимущественно регенерированную пропионовую

кислоту, вернули в синтез, а кубовый остаток оставили для окончательной перегонки. Синтез повторили еще 4 раза, используя всякий раз регенерированную пропионовую кислоту. Объединенные кубовые остатки перегнали в вакууме водоструйного насоса (фракция 141–145°C, 17 мм рт. ст.), что позволило получить 2-метилоктановую кислоту **7** (102,5 г, 649 ммоль, 65%) в виде бесцветной жидкости.

ИК-спектр ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2960, 2920, 2860, 1795, 1710, 1470, 1460, 1420, 1385, 1295, 1240, 960, 725.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0,88 (т,  $J = 6,6$  Гц, 3H, 8-H); 1,18 (д,  $J = 7,2$  Гц, 3H, 2-Me); 1,22–1,36 (м, 8H, 4-, 5-, 6-, 7-H); 1,43 (уш. секстет,  $J = 6,9$  Гц, 1H, 3-H); 1,68 (уш. секстет,  $J = 7,0$  Гц, 1H, 3-H); 2,46 (уш. секстет,  $J = 6,9$  Гц, 1H, 2-H); 11,6–12,4 (шир. синглет, 1H,  $\text{COOH}$ ).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14,0; 16,7; 22,6; 27,1; 29,1; 31,6; 33,5; 39,4; 183,8.

**2-Метилоктан-1-ол 9.** К суспензии  $\text{LiAlH}_4$  (18,54 г, 488 ммоль) в диэтиловом эфире (350 мл) при охлаждении и перемешивании прибавили по каплям раствор 2-метилоктановой кислоты **7** (93,3 г, 591 ммоль) в диэтиловом эфире (150 мл). Реакционную смесь перемешивали дополнительно 1 ч при комнатной температуре, а затем еще 1 ч при кипении раствора, после чего охладили ледяной водой и обработали 20 мл этилацетата. В охлажденную до 0°C реакционную смесь по каплям прибавили избыток воды до полного прекращения выделения водорода, после чего прилили 20%-ную серную кислоту до полного растворения образовавшегося осадка солей алюминия. Органический слой отделили, а водный дополнительно экстрагировали 2×100 мл эфира. Объединенные органические вытяжки осушили  $\text{MgSO}_4$ , эфир упарили, а спирт **9** перегнали при пониженном давлении ( $t_{\text{кип}} = 97\text{--}100^\circ\text{C}$ , 16 мм рт. ст.), что позволило получить его с выходом 79,12 г (549 ммоль, 93%) в виде бесцветной жидкости. Спектральные характеристики продукта соответствовали литературным данным [25].

ИК-спектр ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3640, 3340, 2960, 2935, 2925, 2880, 2855, 1475, 1460, 1380, 1035, 725.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0,87 (т,  $J = 6,8$  Гц, 3H, 8-H); 0,90 (д,  $J = 7,0$  Гц, 3H, 2-Me); 1,02–1,14 (м, 1H, 3-H); (м, 9H, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-H); 1,59 (уш. октет,  $J = 6,4$  Гц, 1H, 2-H); 1,73 (уш. с, 1H, OH); 3,40 (дд,  $J = 10,3$ ; 6,4 Гц, 1H, 1-H); 3,49 (дд,  $J = 10,3$ ; 5,7 Гц, 1H, 1-H).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14,0; 16,5; 22,6; 26,9; 29,5; 31,8; 33,1; 35,7; 68,2.

**2-Метил-1-хлороктан 4.** Смесь спирта **9** (79,12 г, 549 ммоль),  $\text{SOCl}_2$  (130,9 г, 1,1 моль), пиридина (1,58 г, 20 ммоль) и хлорида натрия (2,93 г, 50 ммоль) кипятили 2 сут. Реакционную смесь обработали водой, органическую фазу

отделили, а водную экстрагировали 2×50 мл петролейного эфира. Объединенные органические экстракты осушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отогнали под пониженным давлением на ротаторном испарителе, а остаток неочищенного хлорида **4** перегнали в вакууме водоструйного насоса ( $t_{\text{кип}} = 85\text{--}88^\circ\text{C}$ , 20 мм рт. ст.), что позволило получить его с выходом 67,12 г (413 ммоль, 75%) в виде бесцветной жидкости.

ИК-спектр ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2960, 2935, 2920, 2875, 2860, 1475, 1460, 1440, 1380, 725, 695.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0,88 (т,  $J = 6,7$  Гц, 3H, 8-H); 1,00 (д,  $J = 6,5$  Гц, 3H, 2-Me); 1,18–1,36 (м, 9H, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-H); 1,38–1,50 (м, 1H, 3-H); 1,80 (уш. октет,  $J = 6,3$  Гц, 1H, 2-H); 3,40 (дд,  $J = 10,5$ ; 6,4 Гц, 1H, 1-H); 3,48 (дд,  $J = 10,5$ ; 5,1 Гц, 1H, 1-H).

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14,0; 17,7; 22,6; 26,8; 29,4; 31,8; 34,0; 35,5; 51,3.

**Заключение.** Таким образом, в настоящей работе продемонстрирован синтетический потенциал реакций радикального присоединения по  $\text{C}=\text{C}$ -связи для получения ключевых веществ в диастереоселективных синтезах молекул феромонов с разветвленным углеродным скелетом.

## Литература

1. Synthesis and lipase catalysed stereoselective acylation of some 3-methylalkan-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. Chiral synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, potential sex pheromone components of the pine sawfly *Neodiprion sertifer* (Geoff.). / S. Bystrom [et al.] // Tetrahedron. – 1981. – Vol. 37, № 12. – P. 2249–2254.
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. Prokhorevich, K. N. The synthesis of the insect pheromone (2S,3R,7R)-3,7-dimethyltridec-2-yl acetate from racemic 3,4-dimethyl- $\gamma$ -butyrolactone by diastereoselective chiral resolution / K. N. Prokhorevich, O. G. Kulinkovich // Tetrahedron: Asymmetry. – 2006. – Vol. 17, № 21. – P. 2976–2980.
5. 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.
6. 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.

7. Ebert, S. Synthesis of the insect pheromone (2S,3S,7R/S)-diprionyl acetate by stereoselective protonation / S. Ebert, N. Krause // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 11. – P. 3831–3835.

8. A concise asymmetric synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, the sex pheromones of pine sawflies / P.-Q. Huang [et al.] // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69, № 11. – P. 3964–3967.

9. 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.

10. 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.

11. Kallmerten, J. An effective strategy for acyclic synthesis via iterative rearrangement of allylic glycolates. Synthesis of a pine sawfly pheromone / J. Kallmerten, M. Balestra // J. Org. Chem. – 1986. – Vol. 51, № 14. – P. 2855–2857.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. Троянский, Э. И. Стереохимия окислительной лактонизации 2- и 3-метилпентановых кислот в системах пероксидисульфат натрия – хлорид металла / Э. И. Троянский, И. В. Свистанько, Г. И. Никишин // Изв. АНССР. Сер. хим. – 1985. – № 1. – С. 133–139.

16. Петров, А. Д. Свободнорадикальное присоединение одноосновных кислот и их метиловых эфиров к  $\alpha$ -олефинам / А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Ю. Н. Огибин // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 131, № 3. – С. 580–583.

17. Никишин, Г. И. Реакция свободнорадикального присоединения карбоновых кислот к  $\alpha$ -олефинам / Г. И. Никишин, Ю. Г. Огибин, А. Д. Петров // Труды по химии и хим. технологии. – 1961. – Вып. 1. – С. 123–131.

18. Cerfontain, H. Facile photochemical synthesis of some 4-oxoalkanoic acids and esters / H. Cerfontain, P. C. M. van Noort // Synthesis. – 1980. – № 5. – P. 490–492.

19. Gunther, C. 3-Methyl-4-octanolid - "quercuslacton, whiskylacton" – struktur und eigenschaften der stereoisomeren / C. Gunther, A. Mosandl // Liebigs Ann. Chem. – 1986. – № 12. – P. 2112–2122.

20. Patrick, T. M. The free radical addition of aldehydes to unsaturated polycarboxylic esters / T. M. Patrick // J. Org. Chem. – 1952. – Vol. 17, № 7. – P. 1009–1016.

21. Синтез и реакции конденсации 5-алкил-3Н-тиолен-2-онов и 5-алкил-3Н-фуран-2-онов по метиленовой группе гетероцикла / В. А. Седавкина [и др.] // ХГС. – 1987. – № 4. – С. 451–454.

22. Synthesis of 2-penten-4-olides, 3-penten-4-olides, and 4,4-dialkyl-1,3-cyclopentanediones by acid- and base-induced isomerization of 4-penten-4-olides ( $\gamma$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactones) / E. Guntrum [et al.] // Synthesis. – 1986. – № 11. – P. 921–925.

23. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 544 с.

24. Milas, N. A. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-Butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide / N. A. Milas, D. M. Surgenor // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68, № 2. – P. 205–208.

25. Total synthesis and structure assignment of the antitumor antibiotic aranorosin / P. Wipf [et al.] // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58, № 25. – P. 7195–7203.

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ БЕНЗИЛАЗИДА К КРОСС-СОПРЯЖЕННОМУ ЭПОКСИЕНОНУ

Reaction of 1-(2-methoxyranyl)-3-phenylprop-2-en-1-one with benzyl azide has been investigated. It is established that this interaction under heating results regioselectively to unstable epoxyalkanoyltriazoline which transform into the mixture consisting of (Z)-3-(benzylamino)-1-(2-methoxyranyl)-3-phenylprop-2-en-1-one and 1-(1-benzyl-5-phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-3-hydroxy-2-methylpropan-1-one. The mechanism of the thermal rearrangement of triazoline to enaminoketone and  $\beta$ -hydroxyalkanoyltriazole is investigated and discussed.

**Введение.** Реакции циклоприсоединения азидов широко используются для синтеза гетероциклических соединений, которые проявляют высокую биологическую активность [1, 2]. Наличие лабильных группировок в составе исходных веществ не мешает проведению реакции и позволяет получать труднодоступные полифункциональные соединения [3]. Кросс-сопряженные эпоксиены являются удобными синтонами для синтеза различных эпоксиалканоилазолов и пирролидино[1,2-*b*]пиразолов, в том числе оксигенированных производных природного алкалоида витасомнина [4]. Ранее было показано [5], что циклоприсоединение фенилазида к эпоксиенам приводит в зависимости от условий проведения реакции к енаминокетонам, эпоксиалканоилтриазолам и малодоступным  $\beta$ -гидроксиалканоилтриазолам. При этом последние образуются только в мягких условиях и при протекании реакции в течение 3 лет.

**Основная часть.** С целью расширения ассортимента исходных субстратов для получения азааналогов замещенных пирролидино[1,2-*b*]пиразолов, а также для выяснения структурных требований к кросс-сопряженным оксиранилтриазолинилкетонам, которые способствуют внутримолекулярному восстановительному раскрытию оксиранового цикла с образованием гидроксиалканоилтриазолов, была изучена реакция кросс-сопряженного эпоксиена **1** с бензилазидом **2** (схема 1). Установлено, что продуктами данного взаимодействия являются (Z)-3-(бензиламино)-1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он **3** и 1-(1-бензил-5-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)-3-гидрокси-2-метилпропан-1-он **4** в соотношении 4 : 1.

Строение синтезированных соединений **3**, **4** установлено на основании данных ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре соединения **3** исчезновение характерной полосы поглощения карбонильной группы при  $1680\text{ см}^{-1}$ , имеющейся в спектре эпоксиена **1**, и появление полосы валентных колебаний связи N–H при  $3172\text{ см}^{-1}$ , а также группы полос при 1611, 1605, 1592,  $1560\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании сопряженного енаминокетона. В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР соединения **3** (рисунок) присутствуют сигналы протона NH-группы при 11,3 м. д., что говорит о *цис-s-цис*-конфигурации фрагмента  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NH}$ . Наличие сигналов остальных протонов также согласуется с предложенной структурой соединения. Синглет при 5,33 м. д. соответствует винильному протону, дублет при 4,56 м. д. относится к метиленовым протонам бензильной группы. Два дублета при 2,81 и 2,88 м. д. и синглет при 1,57 м. д. свидетельствуют о наличии 2-метилоксиранильного фрагмента. Сигналы в области 7,17–7,53 м. д. соответствуют десяти протонам двух неэквивалентных фенильных групп.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР триазола **4** присутствует в сильном поле дублет (1,28 м. д.), характерный для метильной группы в 3-гидрокси-2-метилпропаноильном фрагменте. К этому фрагменту также относятся мультиплетный сигнал метинового протона в области 3,94–4,03 м. д. и дублеты диастереотопных метиленовых протонов при 3,84 м. д. Наличие этих сигналов, а также отсутствие сигналов вицинальных протонов триазолинового цикла однозначно свидетельствуют о реализации окислительно-восстановительной перегруппировки. Синглет при 4,69 м. д. соответствует бензильным протонам. В спектре также присутствуют сигналы всех 10-ти ароматических протонов.

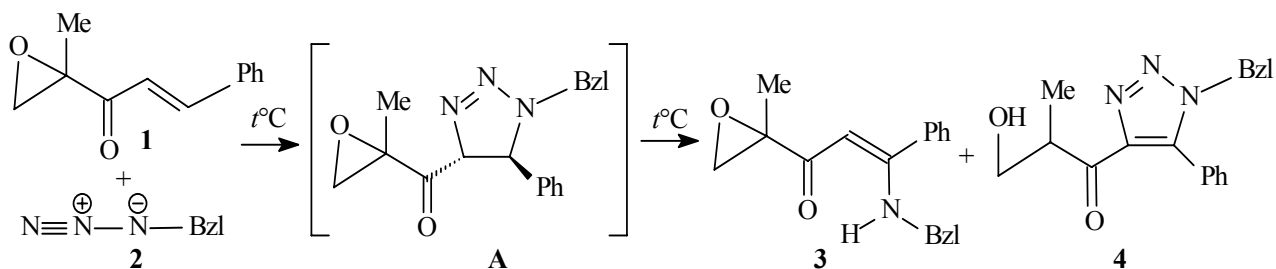


Схема 1

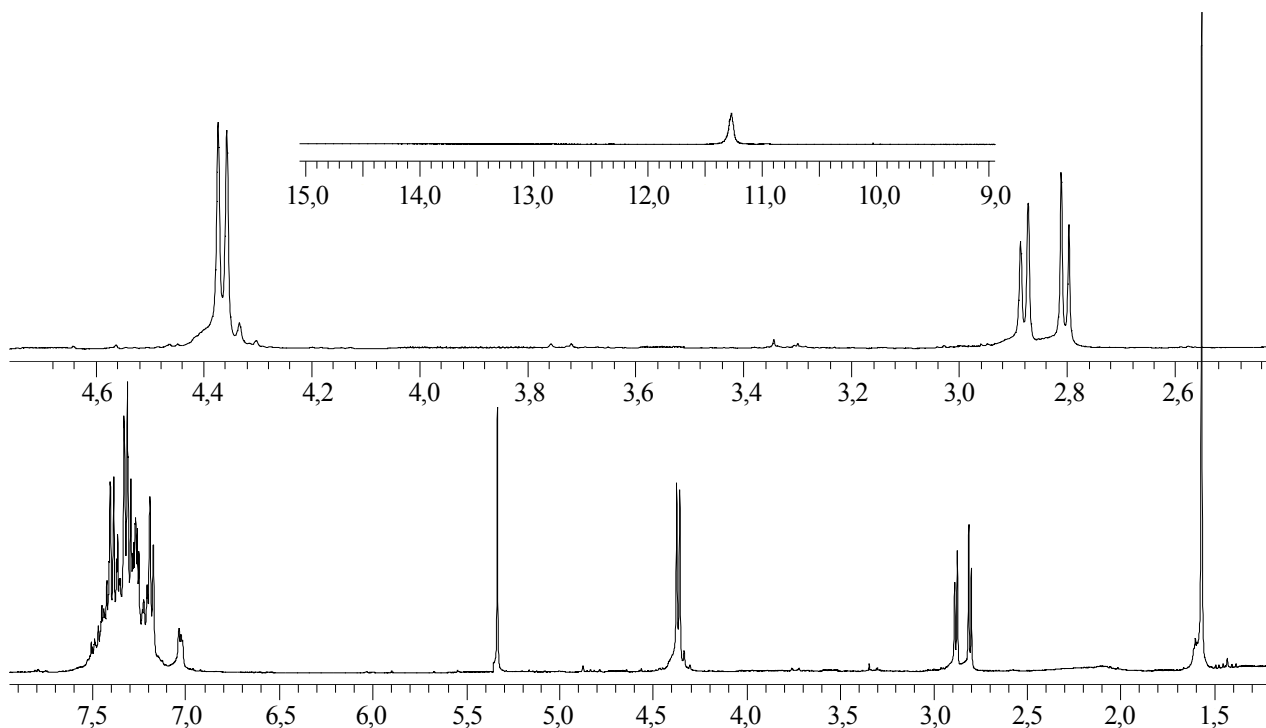


Рисунок.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр (Z)-3-(бензиламино)-1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она **3**

Соединение **3** образуется в результате последовательных перегруппировок промежуточного интермедиата **A** в  $\alpha$ -диазо- $\beta$ -аминоэпоксикетон **B**, который посредством элиминирования молекулы азота претерпевает превращение в конечный енамин **3**, находящийся в более стабильной *цис-s-цис*-форме за счет возможной внутримолекулярной водородной связи (схема 2). Образование продукта **4** можно также объяснить исходя из того же общего интермедиата **A** – эпоксиалканоилтриазолина, который сначала таутомеризуется в соответствующий енол **C** с последующим разрывом  $\alpha$ -C–O-связи эпоксидного цикла и формированием 4*H*-триазольного

кольца. В результате последующей стабилизации образуется ароматический 1*H*-триазольный цикл с  $\beta$ -гидроксиалканоильным заместителем. Результатом этой внутримолекулярной реакции являются ароматизация азольного цикла и восстановительное раскрытие оксиранового кольца аналогично описанному ранее механизму в случае 5-ацил(алкоксикарбонил)-3-(2,3-эпоксиалканоил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразолов [6, 7].

**Экспериментальная часть.** Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Подготовка и очистка растворителей осуществлялись по традиционным методикам [8].

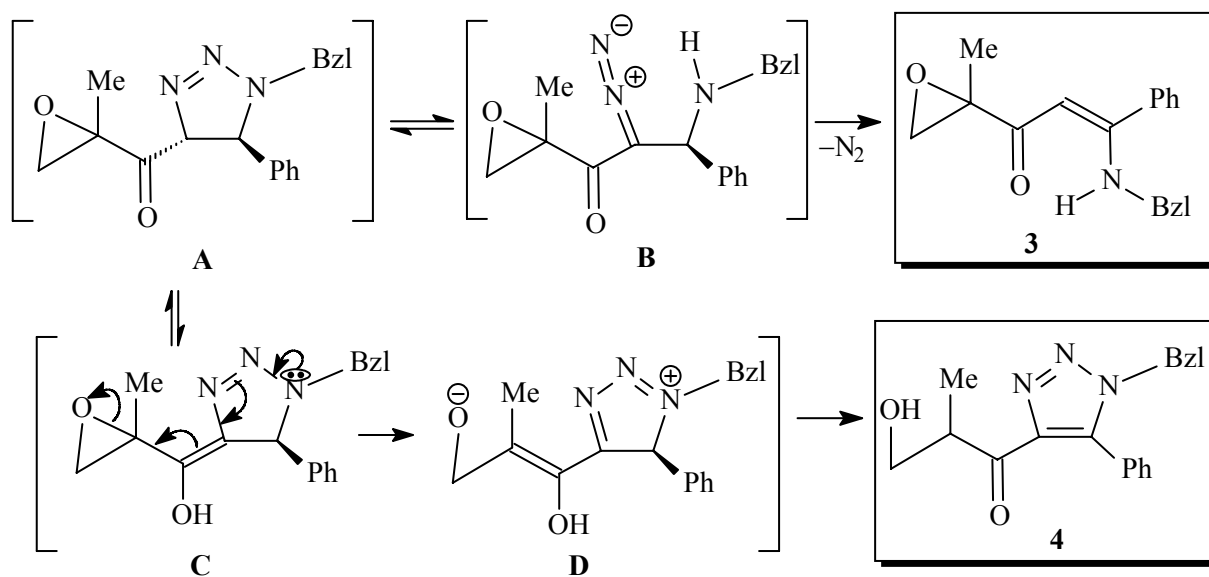


Схема 2



Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$  получены на спектрометре «Bruker Avance-400» (400 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан (ТМС). ИК-спектры получены на спектрофотометре FT-IR (ИК-Фурье-спектрометр фирмы Thermo Nicolet, США) в таблетках KBr. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60  $F_{254}$ ». Индивидуальные вещества выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле «Silicagel L 40/100». Исходные ненасыщенный эпоксикетон – 5-фенил-2-метил-1,2-эпоксиэнт-4-ен-3-он **1** и бензилазид **2** получены по известным методикам [9, 10].

**Реакция эпоксиенона **1** с бензилазидом **2** при нагревании.** 1-(2-Метилоксиранил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (1,0 г, 5,3 ммоль) растворяли в 10 мл бензола, прикапывали 0,78 г (5,9 ммоль) бензилазида **2** и кипятили с обратным холодильником на протяжении 8 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении и добавляли еще 0,81 г (6,1 ммоль) бензилазида в 10 мл 1,4-диоксана. Полученный раствор нагревали с обратным холодильником еще в течение 10 ч до полного исчезновения исходного эпоксиенона, наличие которого контролировали с помощью ТСХ. Растворитель и избыток бензилазида удаляли при температуре 90°C и пониженном давлении. Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле (элюент – смесь петролейный эфир: этилацетат (4 : 1)) и выделяли соединения **3** и **4** с выходами 68 и 17% соответственно.

**Закключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что реакция циклоприсоединения избытка бензилазида **2** к *кросс*-сопряженному 1-(2-метилоксиранил)-3-фенилпроп-2-ен-1-ону **1** при нагревании может служить методом синтеза функционально замещенных енаминокетонов и  $\beta$ -гидроксиалканоилтриазолов. При этом варьирование различными алифатическими азидами позволит синтезировать довольно широкий круг труднодоступных соединений. В продолжение данной работы планируется изучить влияние степени замещения эпоксидного цикла в реакциях циклоприсоединения алкилазидов к эпоксиенонам и внутримолекулярной окислительно-восстановительной перегруппировки первично образующихся эпоксиалканоилтриазолинов.

## Литература

1. Click chemistry reactions in medicinal chemistry: applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes / G. C. Tron [et al.] // Medicinal Research Reviews. – 2008. – Vol. 28, № 2. – P. 278–308.
2. Hein, C. D. Click chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences / C. D. Hein, X.-M. Liu, D. Wang // Pharmaceutical Research. – 2008. – Vol. 25, № 10. – P. 2216–2230.
3. Sun, E. Y. «Clickable» nanoparticles for targeted imaging / E. Y. Sun, L. Josephson, R. Weisleder // Molecular Imaging. – 2006. – Vol. 5, № 2. – P. 122–128.
4. Mikhaleuk, S. G. Alkaloids of the pyrrolo[1,2-b]pyrazole series: Synthesis of with asomnine and its analogs / S. G. Mikhaleuk, N. M. Kuz'menok, A. M. Zvonok // Selected methods for synthesis and modification of heterocycles / ed. by V. G. Kartsev. – Moscow: IBS Press, 2002. – Vol. 1. – P. 312–333.
5. Звонок, А. М. Реакция  $\beta$ -арилакрилоилоксиранов с фенилазидом. Синтез и химические превращения  $\beta$ -фениламиноарилакрилоилоксиранов / А. М. Звонок, Н. М. Кузьменок, Л. С. Станишевский // ХГС. – 1988. – № 8. – С. 1022–1027.
6. Михаленок, С. Г. Редокс-трансформация аддуктов циклоприсоединения диазоуксусного эфира к  $\alpha,\beta$ -арилакрилоилоксиранам / С. Г. Михаленок, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // ХГС. – 2005. – № 8. – С. 1150–1160.
7. Михаленок, С. Г. Внутримолекулярная перегруппировка 4-арил-3(5)-ацетил-5(3)-(2-метил-2,3-эпоксиалканоил)-2-пиразолинов / С. Г. Михаленок, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 6–11.
8. Perrin, D. D. Purification of laboratory chemicals / D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin. – Oxford, etc.: Perg. Press, 1986. – 568 p.
9. Станишевский, Л. С. Синтез моноэпоксидов ариалифатических дивинилкетонов на основе 2-метил-1,2-эпоксибутанона-3 / Л. С. Станишевский, И. Г. Тищенко, А. Я. Гузиков // Журн. орган. химии. – 1970. – Т. 6, № 8. – С. 1565–1568.
10. Curtius, T. Der Zerfall des Benzylazids in indifferenten Medien und in Malonester / T. Curtius, G. Ehrhart // Berichte deutsch. chem. Ges. – 1922. – Bd. 55, № 6. – S. 1559–1571.

Е. А. Флюрик, мл. науч. сотрудник; В. Н. Леонтьев, доцент

**КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ**

Paper is devoted to studying of catalytic oxidation of mercaptans of sodium hypochlorite in an alkaline medium. The properties of the synthesized catalyst – bis(N, N-diethylthiocarbamate-S, S') copper was studied. The results of kinetic studies is shown. The method of GLC revealed that at the first stage of oxidation of mercaptan disulfides are formed, which then through thiolsulfonates, undergo further transformations to the salts sulphonic acids. The reaction of oxidation of  $\beta$ -mercaptoethanol proceeds in the kinetic region.

**Введение.** В подземных емкостях хранения одоранта на газораспределительных станциях (ГРС) после завершения технологического цикла остается одорант (этилмеркаптан), который следует удалить, это необходимо для решения вопроса о возможности дальнейшего использования емкости. Кроме того, для выполнения огнеопасных работ и обеспечения качественной подготовки емкости хранения одоранта требуется полностью освободить ее от одоранта, очистить от загрязнений, образовавшихся в процессе их хранения, и продегазировать.

Дезодорация емкости не может быть произведена с помощью ранее разработанного нами ферментного препарата «АНТИ-ОДОР» [1] из-за денатурации белка, поэтому необходимо разработать химический метод.

Как показал анализ литературы, одним из наиболее широко используемых методов является химическое окисление меркаптанов, причем окислителями могут выступать разные соединения пероксид водорода, иод [2], молекулярный кислород [3], диоксид хлора [4] и др. Многие реакции протекают каталитически и в качестве катализаторов могут выступать различные соединения металлов переменной валентности [5, 6].

Мы выбрали каталитическое окисление этилмеркаптана до солей этилсульфиновой кислоты с помощью гипохлорита натрия. В качестве катализатора использовали хелатный комплекс диэтилдитиокарбамата меди. Данный выбор объясняется тем, что хелатные комплексы широко применяются в качестве катализаторов [7, 8], и предположение, высказанное группой авторов [8], о возможности разработки принципиально новых катализаторов окисления меркаптанов, главными компонентами которых могут являться димеркаптосоединения и их комплексы с медью, введенными в щелочной раствор, также подтвердило правильность нашего выбора.

**Основная часть.** В работе использовали  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{S}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaClO}$ , диэтиловый эфир (все квалификации х. ч., ЗАО «Пять океанов», Беларусь),  $\beta$ -меркаптоэтанол производства «Aldrich» (США).

Катализатор синтезировали в водной среде путем смешения эквимольных количеств рас-

творов реагентов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{S}_4$  при температуре  $40^\circ\text{C}$  при перемешивании механической мешалкой. Полученный катализатор представляет собой мелкокристаллическое, не растворимое в воде вещество темно-коричневого цвета.

Синтезированное соединение малорастворимо в гексане и хорошо растворимо в этиловом спирте, ацетоне, его температура плавления составляет  $272^\circ\text{C}$  (с разложением, по данным термогравиметрического анализа).

В связи с тем, что важную информацию о структуре и ее изменении при воздействии на катализатор химических и физических факторов может дать ИК-спектроскопия, были проведены спектральные исследования синтезированного катализатора и отработанного катализатора после завершения процесса окисления меркаптана.

ИК-спектры катализатора позволили получить сведения о строении его основных структурных элементов. Отнесение основных полос колебаний проведено в соответствии с литературными данными [9, 10]. Наиболее характерное сильное поглощение отмечается в области  $1542\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ . Его появление связано с колебаниями тиоуреидной группы. Полосы, наблюдаемые при  $1274$  и  $1208\text{ см}^{-1}$ , отнесены к валентным колебаниям связи  $\text{C--N--группировки}$   $\begin{smallmatrix} \text{C} & & \text{N--C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \end{smallmatrix}$ , причем первая более интенсивная полоса характеризует колебание  $\text{N--C}$  ( $\text{C--алкильный}$ ), а вторая менее интенсивная –  $\text{N--C}$  ( $\text{C--карбаматный}$ ). Полоса при  $1148\text{ см}^{-1}$  относится к характеристическим деформационным колебаниям дитиокарбаматной группы  $\text{--N--C--S}$ . Валентным колебаниям  $\text{C--S}$  отвечает поглощение в области  $997\text{ см}^{-1}$ , проявляющееся полосой средней интенсивности ввиду наложения колебаний четырех равноценных связей. Поглощение в области  $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$  в виде трех полос средней интенсивности отнесено к колебаниям  $\text{C--H}$  метиленовой группы. Деформационные колебания  $\text{H--C--H}$  метиленовых групп проявляются интенсивной полосой при  $1436\text{ см}^{-1}$ . Самая интенсивная полоса в спектре при  $1505\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям связи  $\text{N--C}$ , укороченной

за счет участия соседних атомов серы в образовании хелатного комплекса. Эти же колебания проявляются в виде очень слабой полосы в области  $600\text{ см}^{-1}$ , вторая слабая полоса в этой области относится к валентным колебаниям связи Cu–S.

Проведенный рентгеноструктурный анализ с помощью рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» («Bruker», Германия) подтвердил, что синтезированный катализатор представляет собой бис(N, N-диэтилдитиокарбамат-S, S') меди с моноклинной кристаллической решеткой.

Структурная формула синтезированного катализатора представлена на рис. 1.

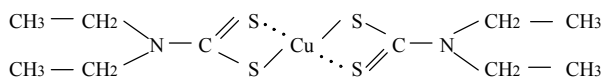


Рис. 1. Структурная формула катализатора бис(N, N-диэтилдитиокарбамат-S, S') меди (II)

Результаты ИК-спектроскопии отработанного катализатора, изъятых из емкости хранения одоранта на ГПС «Северная» после окончания каталитического окисления остаточного этилмеркаптана, показали наличие широких интенсивных полос колебаний в области  $300\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к различным типам колебаний координированных атомов железа. Их появление обусловлено замещением атомов меди на атомы железа, поскольку емкость хранения одоранта, в которой проводили процесс каталитического окисления этилмеркаптана, изготовлена из стали.

Достаточно сильными остались валентные колебания C–H, но они лежат на интенсивной широкой полосе с неразрешенными максимумами при частотах  $3365$  и  $3150\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к связанной воде или связанным водородными связями соединениям с amino- или меркаптогруппами.

Появилась новая полоса при  $2870\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к C–H-колебаниям метильной группы уксусной кислоты, а полоса средней интенсивности при  $1725\text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям C=O карбоксильной группы этой карбоновой кислоты.

Уксусная кислота может находиться в адсорбированном на катализаторе виде и являться одним из побочных продуктов каталитического окисления этилмеркаптана.

Сохранилось оглощение, наблюдаемое при частотах  $1271$  и  $1148\text{ см}^{-1}$ , отнесенное к характеристическим колебаниям дитиокарбаматной группы N–C–S. Таким образом, проведенный анализ колебательных спектров показал, что в отобранном из емкости хранения одоранта отработанном катализаторе, помимо исходного синтезированного катализатора, содержатся значительные количества посторонних не раство-

римых в воде веществ с высоким удельным содержанием железа. Их появление связано с длительной эксплуатацией емкости.

Ценную информацию о структуре и дисперсности катализатора дает метод электронной микроскопии, поэтому были проведены исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа «JSM-5610 LV», оснащенного системой химического анализа «EDX JED-2201 JEOL». Особенностью этого микроскопа является возможность выполнения с его помощью энергодисперсионного элементного анализа изучаемого объекта.

Общий вид синтезированного катализатора (рис. 2, а) и отработанного катализатора после завершения окисления этилмеркаптана в промышленных условиях (рис. 2, б) представлен на микрофотографиях. Форма и размер исходных кристаллов катализатора и отработанного катализатора сильно отличаются. Из рис. 2, б видно, что в осадке, помимо мелких сферических частиц катализатора (светлые гранулы), достаточно много посторонних включений неправильных геометрических форм и различных размеров. Это является свидетельством загрязнения катализатора посторонними веществами в ходе реакции окисления меркаптанов, что подтверждают и результаты энергодисперсионного анализа.

После завершения окисления меркаптанов в промышленных условиях в отработанном катализаторе наблюдаются существенные отличия в элементном составе. Высокое содержание кислорода и железа объясняет большое количество оксидов железа и подтверждает данные ИК-спектроскопии.

Наличие таких элементов, как кремний, алюминий, магний, кальций, марганец, присутствующих, вероятно, в виде оксидов, свидетельствует о наличии механических примесей в отработанном катализаторе, отобранном из емкости хранения одоранта. Нормировать количество примесей в отработанном катализаторе невозможно в связи с тем, что оно зависит от сроков и качества эксплуатации емкости хранения одоранта.

Проведенные эксперименты по химическому каталитическому окислению этилмеркаптана в лабораторных условиях показали, что химические и физические свойства катализатора не изменялись после окончания процесса окисления меркаптанов.

Для исследования каталитических свойств синтезированного катализатора могут быть использованы различные подходы кинетического или термодинамического характера, которые дают возможность изучать химизм каталитических процессов, скорости реакций и т. д. Выбор методов должен основываться на представлениях о практической целесообразности, а также на том, под каким контролем (термодинамическим или кинетическим) протекает реакция.

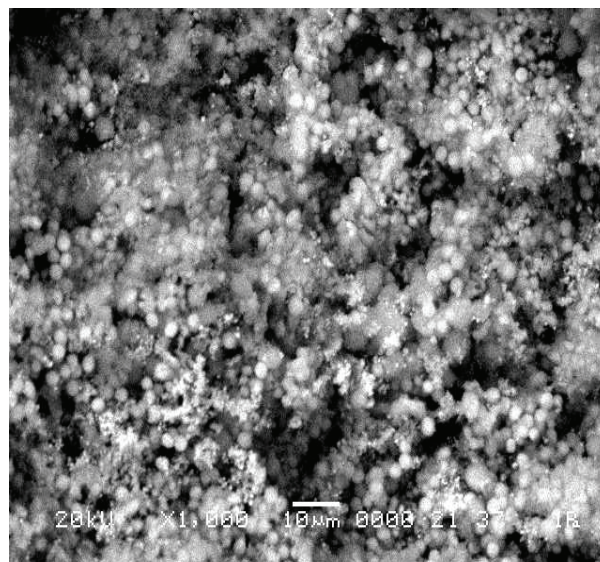
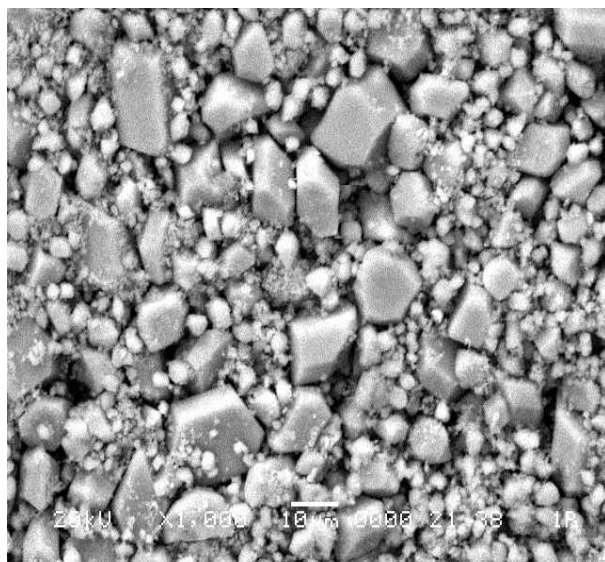


Рис. 2. Микрофотографии катализатора (увеличение в 1000 раз):  
 а – до процесса окисления этилмеркаптана;  
 б – после процесса окисления этилмеркаптана

Поскольку с точки зрения практического использования наиболее важными являются полная дезодорация емкости и время проведения процесса, был выбран кинетический подход и в основу критерия полноты дезодорации был положен показатель химического потребления кислорода (ХПК). Величина этого показателя, согласно решению Минского городского исполнительного комитета от 23.01.2003 г. № 55 «Об условиях приема сточных вод в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию г. Минска» [11], для предприятий энергетической отрасли составляет  $450 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$ .

Для проведения работ по изучению каталитических свойств катализатора был сконструирован лабораторный реактор, который по своим геометрическим пропорциям соответствует промышленной емкости хранения одоранта на ГРС (масштаб 1 : 1000).

Для проведения исследований реактор заполняли  $1,8 \text{ дм}^3$  0,1 М раствора гидроксида натрия, вносили суспензию, содержащую 3,3 г катализатора в  $15 \text{ см}^3$  воды,  $200 \text{ см}^3$  раствора гипохлорита натрия и  $50 \text{ см}^3$  этилмеркаптана. Через раствор в течение всего процесса окисления этилмеркаптана барботировали воздух (расход  $1,35 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ) для перемешивания реакционной среды и для уменьшения расхода гипохлорита натрия. Периодически из реактора отбирали аликвоты в количестве  $2 \text{ см}^3$  для определения показателя ХПК.

Полученные данные свидетельствуют о том, что показатель ХПК за 23 сут снижается в 80 раз за счет каталитического окисления этилмеркаптана.

Общая схема окисления меркаптанов представлена на рис. 3 [1, 12–14].

Для определения продуктов, образующихся в процессе окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола, пробы, отобранные из лабораторного реактора, подвергали экстракции диэтиловым эфиром.

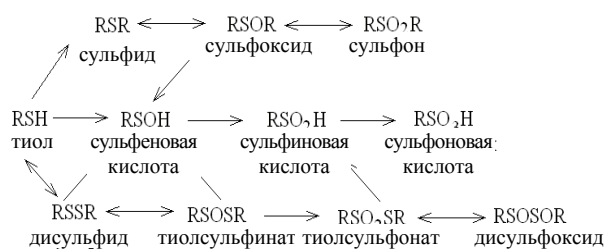


Рис. 3. Схема окисления меркаптанов

В процессе окисления меркаптанов в щелочной среде в эфирную фракцию, которая необходима для хроматографического анализа методом ГЖХ, переходят только соединения, находящиеся в неионизированной форме. Исходя из схемы, представленной на рис. 3, к таким соединениям могут быть отнесены: дисульфиды, тиолсульфинаты, тиолсульфонаты, дисульфоксиды, сульфиды, сульфоксиды, сульфоны.

Согласно литературным данным [12], в щелочной среде первой стадией окисления меркаптанов является образование дисульфидов, в кислой среде – сульфидов. Таким образом, при окислении  $\beta$ -меркаптоэтанола гипохлоритом натрия в щелочной среде на первом этапе в эфирном экстракте могут идентифицироваться только дисульфиды.

На рис. 4 приведены хроматограммы эфирных экстрактов реакционной среды, полученных в начале реакции окисления (рис. 4, а), через 1,6 ч (рис. 4, б) и через 4,3 ч после начала реакции (рис. 4, в).

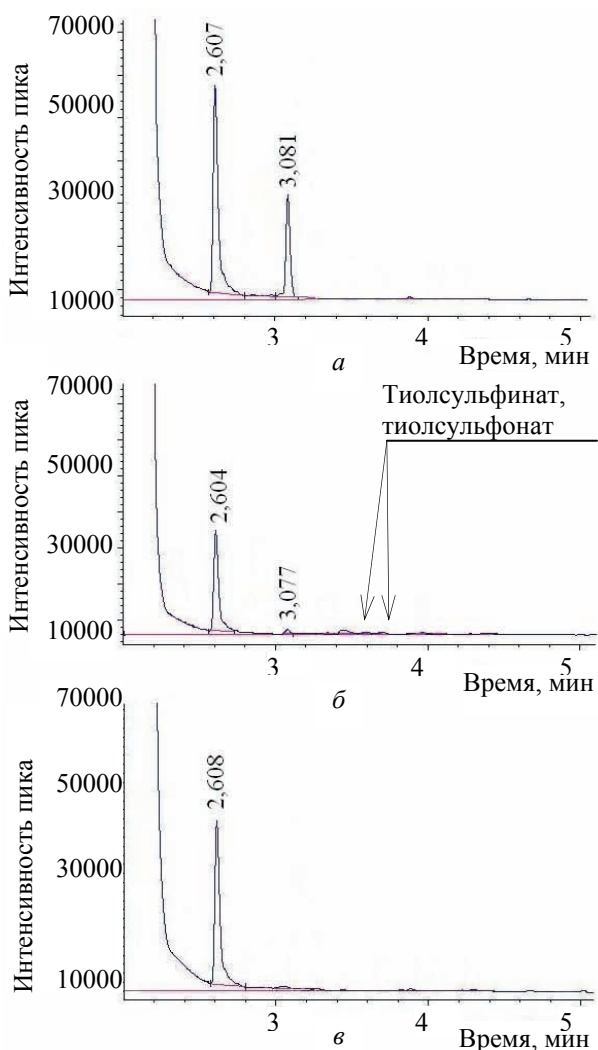


Рис. 4. Изменение концентрации дисульфида в ходе каталитической реакции окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола:

а – 5 мин; б – 1,6 ч; в – 4,3 ч

Как видно из представленных хроматограмм, в начале реакции каталитического окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола интенсивно образуется дисульфид, которому соответствует хроматографический пик со временем удержания 3,08 мин. Указанный хроматографический пик полностью исчезает к 4,3 ч от начала реакции. Пик со временем удержания 2,61 мин соответствует этиловому спирту, присутствующему в качестве стабилизатора в эфире.

Через 1,6 ч после начала реакции наблюдается снижение интенсивности хроматографического пика дисульфида и обнаруживаются два новых хроматографических пика (рис. 4, б) малой интенсивности, которым могут соответствовать тиолсульфинат и тиолсульфонат. Отсутствие каких-либо хроматографических пиков на хроматограмме, отвечающее 4,3 ч после начала реакции, свидетельствует об образовании продуктов дальнейшего окисления тиолсульфината и тиолсульфоната, а именно солей соответствующих кислот, которые в щелочной сре-

де не экстрагируются эфиром. Проведение некаталитической реакции окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола гипохлоритом натрия при тех же условиях реакции не приводит к образованию дисульфида, что подтверждает эффективную работу синтезированного катализатора.

Проведенные хроматографические исследования позволили построить кинетическую кривую окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола гипохлоритом натрия в щелочной среде, которая приведена на рис. 5.

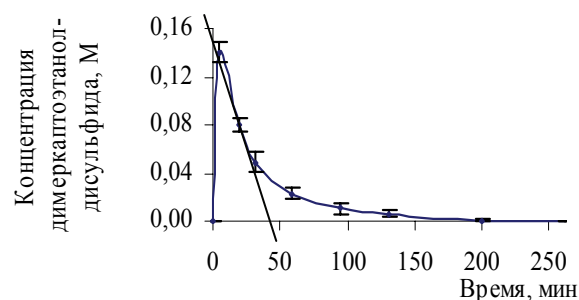


Рис. 5. Кинетическая кривая окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола (по дисульфиду)

Анализ кинетической кривой позволяет заключить, что быстрая начальная стадия реакции описывает образование первого продукта окисления – дисульфида. Вторая же часть кинетической кривой характеризует окисление дисульфида в конечные продукты реакции, первым из которых является тиолсульфинат, в соответствии со схемой, представленной на рис. 3.

Для того чтобы убедиться, что реакция протекает в кинетической области, построили график в полулогарифмических координатах (рис. 6).

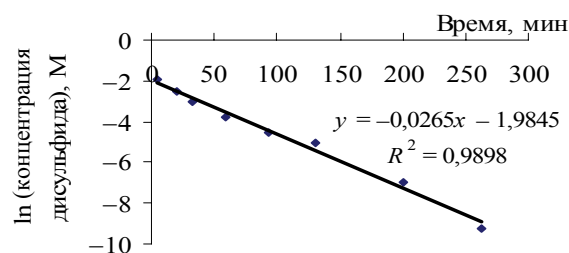


Рис. 6. Изменение концентрации дисульфида в ходе каталитической реакции окисления  $\beta$ -меркаптоэтанола

Поскольку полученная зависимость имеет линейный характер, можно утверждать, что реакция каталитического окисления дисульфида гипохлоритом натрия в щелочной среде протекает в кинетической области. Расчетная начальная скорость реакции превращения дисульфида в сульфидат равна 235,3 моль/(л · мин).

**Заключение.** Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) окисление меркаптанов гипохлоритом натрия в щелочной среде до солей



сульфоокислот может быть осуществлено только каталитически;

2) синтезированный нами бис(N, N-диэтилдитиокарбамат-S, S') меди является эффективным катализатором окисления меркаптана;

3) в условиях эксперимента реакция окисления β-меркаптоэтанола протекает в кинетической области;

4) расчетная начальная скорость превращения дисульфида в тиосульфат равна 235,3 моль/(л · мин).

### Литература

1. Флюрик, Е. А. Ферментативный и химический катализ окисления низкомолекулярных тиолов / Е. А. Флюрик // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»: в 4 ч. Сер. физ.-мат. наук; сер. физ.-техн. наук; сер. хим. наук. – Минск, 2008. – Ч. 3. – С. 326–331.

2. Общая органическая химия: в 11 т. / редкол.: Д. Бартона [и др.]. – М.: Химия, 1981–1986. – Т. 5: Соединения фосфора и серы / И. О. Сазерленда [и др.]. – 1983. – 720 с.

3. Oxidation of thiol compounds by molecular oxygen in aqueous solutions / G. A. Bagiyan [et al.] // Russian chemical bulletin. – 2003. – Vol. 52, № 5. – P. 1135–1141.

4. Liquid-phase oxidation of thiol with chlorine dioxide / M. Z. Yakupov [et al.] // Russian chemical bulletin. – 2001. – Vol. 50, № 12. – P. 2352–2355.

5. Kinetics of the catalytic oxidation reactions of thiol compounds in aqueous solutions in the presence of copper ions / G. A. Bagiyan [et al.] // Kinetics and catalysis. – 2004. – Vol. 45, № 3. – P. 372–380.

6. Maizlish, V. E. Metal complexes of tetrapyrazinoporphyrazines – effective catalysts of

the oxidation of mercaptans / V. E. Maizlish, A. B. Korzhenevskii, V. N. Klyuev // Translated from khimiya geterotsiklicheskich soedinenii. – 1984. – Vol. 20, № 9. – P. 1031–1033.

7. Прахов, Л. Т. Окисление этилмеркаптана в присутствии фталоцианина кобальта на твердом носителе / Л. Т. Прахов, А. А. Андреев, Д. М. Шопов // Химия и технология топлив и масел. – 1986. – № 11. – С. 33–34.

8. Комплексы меди (I) с димеркаптосоединениями в качестве катализаторов окисления меркаптанов и сероводорода молекулярным кислородом в водных растворах / Г. А. Багиян [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 1. – С. 90–96.

9. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 590 с.

10. Бырько, В. М. Дитиокарбаматы / В. Д. Бырько. – М.: Наука, 1984. – 342 с.

11. Об условиях приема сточных вод в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию г. Минска: решение Минского городского исполнительного комитета, 23 янв. 2003 г., № 55 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2003. – № 18. – 9/2416.

12. Оаз, С. Химия органических соединений серы / С. Оаз. – М.: Химия, 1975. – 437 с.

13. Oxidation of thiol compounds by molecular oxygen in aqueous solutions / G. A. Bagiyan [et al.] // Russian chemical bulletin. – 2003. – Vol. 52, № 5. – P. 1135–1141.

14. Шарипов, А. Х. Окисление сульфидов пероксидом водорода до сульфоксидов и сульфонов / А. Х. Шарипов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 1. – С. 111–116.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ $\alpha$ -ПИНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

The purpose of the present work is the comparison of various liquid phase oxidation catalysts of  $\alpha$ -pinene in identical conditions for a choice of the most effective and selective. As catalysts in this work cobalt abietate, cobalt stearate, acetate of cobalt and copper stearate are used. It is established, that the most effective is the use of cobalt abietate which application allows to receive an output of mono-oxygen containing substances up to 30% from the weight of the initial  $\alpha$ -pinene at duration of oxidation 10 hours, temperature of reaction 80°C and the air charge of 400 ml/min.

**Введение.** Жидкофазному окислению  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха посвящено немало работ как в Республике Беларусь, так и за ее пределами. Внимание к нему вызвано тем, что продуктами окисления  $\alpha$ -пинена являются смеси ценных терпеновых спиртов и кетонов. Наибольший интерес из них представляют вербенон и вербенон, которые могут иметь широкий спектр применения благодаря своим свойствам.

Вербенон и вербенон обладают антимикробным действием; они являются душистыми веществами и могут служить исходным сырьем для синтеза других ценных душистых веществ и биологически активных препаратов.

Вербенон обладает противовоспалительной активностью и антисептическими свойствами, поэтому в сочетании с другими кислородсодержащими терпеновыми соединениями используется для лечения респираторных заболеваний [1]. Кроме того, на основе вербенона возможно получение оптически активных лигандов для синтеза хиральных катализаторов и реагентов, применяемых в органической и биоорганической химии. Вербенон является основным, но не единственным продуктом окисления  $\alpha$ -пинена.

Процесс окисления включает в себя эпексидирование по двойной связи  $\alpha$ -пинена, аллильное окисление, а также побочные реакции, приводящие к образованию смолистых высококипящих веществ и соединений кислотного характера. Продукт окисления  $\alpha$ -пинена после разрушения образующихся в ходе реакции гидроперекисей представляет собой многокомпонентную смесь, в которой главными компонентами являются вербенон, *транс*-вербенон, миртенон, миртеналь, *цис*- и *транс*-пинен-3-олы-2, окись  $\alpha$ -пинена (рис. 1).

Известен способ получения вербенона и вербенола [2] окислением  $\alpha$ -пинена кислородом при температуре 60–120°C и давлении 0,01–0,50 МПа в присутствии Pd/C, промотированного Co, Mn, Bi, Cd и Zn. Методом газожидкостной хроматографии определена степень конверсии  $\alpha$ -пинена (22–48%) и селективность образования вербенона (24–38%) и вербенола (46–67%). По другому патенту [3] этот же автор указывает, что в качестве катализатора был использован стеарат хро-

м в количестве 0,01% от массы  $\alpha$ -пинена. Процесс проводился при 80°C в течение 6 ч. При этом степень конверсии  $\alpha$ -пинена составила 28,6%, а количество вербенона и вербенола в продуктах окисления – 35,6 и 31,4% соответственно.

С целью повышения селективности превращения  $\alpha$ -пинена в вербенон и эпексид  $\alpha$ -пинена предложено на первой стадии проводить окисление кислородом или воздухом в автоклаве без катализатора при давлении 0,4 МПа и температуре 100°C [3]. На второй стадии осуществляют восстановление образовавшегося продукта (без отделения от  $\alpha$ -пинена) водородом при давлении 0,4 МПа и температуре 50°C в присутствии катализатора Pd/C. По данному способу достигается селективность по вербенону 43%, по эпексиду  $\alpha$ -пинена – 30% от массы загруженного  $\alpha$ -пинена.

В качестве катализаторов окисления  $\alpha$ -пинена исследованы многочисленные соли и соединения металлов переменной валентности – кобальта, меди, марганца, железа и др. Используются ацетаты, бутираты, стеараты, абиетаты [4–7], ацетилацетонаты, фталоцианины [5, 8], пиридиновые [9], бипиридиновые и пиколиновые, бисаминофенольные и полихелатные комплексы [10]. В большинстве работ приводятся сведения о снижении продолжительности окисления до нескольких часов при хорошей степени конверсии.

В некоторых случаях достигнута хорошая селективность по сумме вербенона и вербенола. Однако почти всегда в оксидате содержится окись  $\alpha$ -пинена (до 40%) и гидроперекиси в количествах, требующих специальной обработки для их разложения. К сожалению, в большинстве работ не затрагиваются вопросы переработки оксидата и выделения целевых продуктов.

Поэтому целью проводимых исследований является сравнительный анализ в одинаковых условиях известных и некоторых ранее не исследованных катализаторов окисления  $\alpha$ -пинена для выбора наиболее эффективного, селективного и безопасного, позволяющего упростить технологию переработки оксидата и выделения целевых продуктов: вербенон-оксида, вербенола и вербенона.



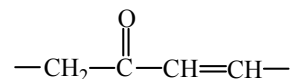


RCT basic», позволяющей осуществлять контроль и регулирование температуры, а также поддерживать необходимое число оборотов мешалки для более постоянной температуры во всем объеме стакана. Сжатый воздух подавали в нижнюю часть реактора через распределительную стеклянную пористую пластинку. Для конденсации паров  $\alpha$ -пинена и продуктов его окисления установка была снабжена конденсационной системой.

С целью доказательства наличия карбонильных групп, а также их накопления в продуктах окисления  $\alpha$ -пинена, был применен ИК-спектроскопический анализ. Для этого в процессе окисления с использованием в качестве катализатора стеарата кобальта через каждые 2 ч были отобраны образцы. Содержащиеся в образцах перекиси разлагали 10%-ным водным раствором гидроксида натрия в течение 40 мин при температуре 60°C. По окончании разложения из полученной смеси паром отгоняли летучую часть оксидата, которую затем отделяли от воды и сушили безводным сульфатом натрия. Аналогичным образом обрабатывали все образцы оксидатов перед газохроматографическим анализом.

Процесс жидкофазного окисления был исследован с использованием ИК-спектроскопии. В качестве катализатора был задействован стеарат кобальта. На рис. 2 представлены фрагменты ИК-спектров исходного  $\alpha$ -пинена (рис. 2, а) и образцов оксидата, отобранных через каждые 2 ч (рис. 2, б–е). Анализ ИК-спектров показал наличие в продуктах

окисления интенсивных полос поглощения при 1618 и 1683–1688  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют структуре  $\beta$ -карбонильных соединений, характерной, в частности, для вербенонна:



Кроме этого, рост интенсивности данных полос поглощения свидетельствует об увеличении содержания карбонильных соединений в продуктах окисления.

В таблице представлены результаты окисления  $\alpha$ -пинена в присутствии различных катализаторов. Из таблицы видно, что наиболее эффективными катализаторами для окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха являются стеарат и абиеат кобальта, которые позволяют получать при прочих равных условиях оксидат с высоким содержанием кислородсодержащих веществ (29,3 и 28,1% соответственно), при этом содержание вербенола и вербенонна в оксидате примерно одинаково.

Однако, несмотря на схожие результаты, необходимо отметить, что количество абиеата кобальта в 2 раза меньше, чем стеарата кобальта. Таким образом, на степень окисления  $\alpha$ -пинена влияет не только природа, но и концентрация катализатора. Так, при увеличении концентрации катализатора стеарата кобальта в 2 раза с 0,005 до 0,01% массовая доля кислородсодержащих веществ возросла почти в 3 раза, однако соотношение основных продуктов окисления в оксидате увеличилось незначительно.

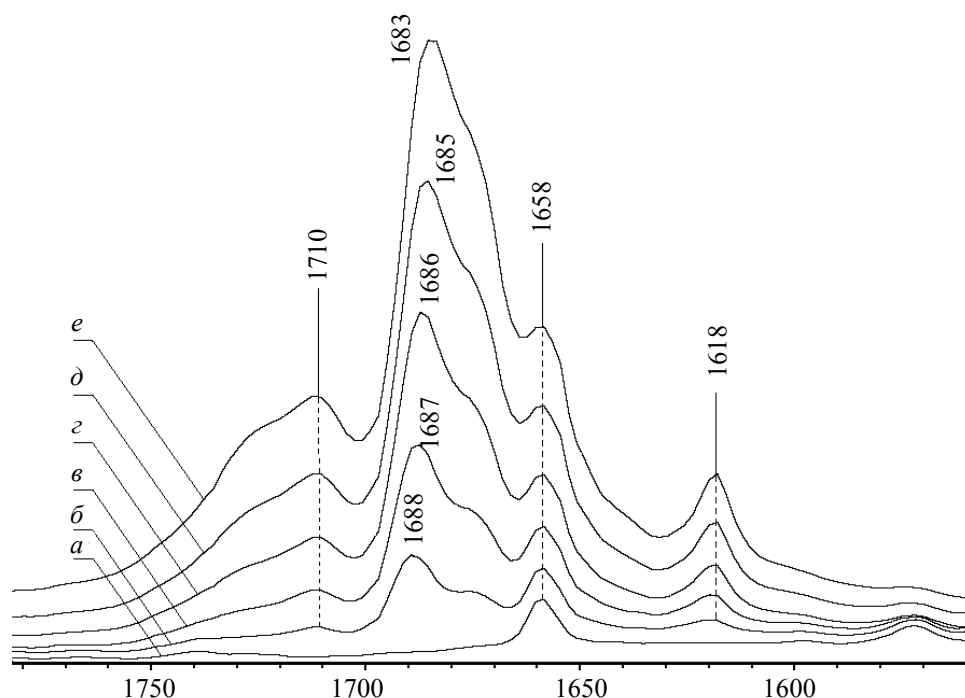


Рис. 2. Динамика накопления карбонильных групп в процессе окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта: а –  $\alpha$ -пинен; б–е – ИК-спектры образцов, снятых через 2, 4, 6, 8 и 10 ч соответственно

**Результаты окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов**

| Катализатор            | Молярная доля катализатора в смеси, % | Массовая доля гидроперекисей, % от массы оксидата | Массовая доля кислородсодержащих веществ, % от массы $\alpha$ -пинена | Состав кислородсодержащих веществ в оксидате, мас. % |          |          |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------|----------|
|                        |                                       |                                                   |                                                                       | окись $\alpha$ -пинена                               | вербенон | вербенон |
| Стеарат кобальта (III) | 0,005                                 | 15,1                                              | 9,5                                                                   | 22,7                                                 | 26,8     | 13,9     |
| Стеарат кобальта (III) | 0,01                                  | 28,4                                              | 29,3                                                                  | 30,4                                                 | 29,3     | 18,3     |
| Стеарат меди (II)      | 0,01                                  | 25,3                                              | 23,8                                                                  | 32,3                                                 | 22,9     | 12,5     |
| Абиетат кобальта (III) | 0,005                                 | 27,6                                              | 28,1                                                                  | 14,6                                                 | 32,8     | 16,2     |
| Ацетат кобальта (III)  | 0,005                                 | 16,2                                              | 6,8                                                                   | 23,2                                                 | 27,4     | 14,4     |

**Заключение.** Оценивая результаты эксперимента, можно констатировать, что идеально-го катализатора среди использованных в работе нет. Каждый из них имеет свои недостатки: либо большое количество гидроперекисей в оксидате, либо малую степень конверсии  $\alpha$ -пинена, либо невысокую селективность по вербенону и вербенону. Несмотря на это, эффективным катализатором можно считать абиетат кобальта, который имеет наиболее высокие показатели окисления  $\alpha$ -пинена.

### Литература

1. Производные вербеноната: пат. WO 00/63159, МПК С 07 С 235/62, 225/20, 275/38, 251/60 / P. Corvi Mora, A. Ranise; Euphar group SRL. – № PCT/EP00/03339; заявл. 16.04.1999; опубл. 13.04.2000.
2. Способ получения вербеноната и вербеноната окислением  $\alpha$ -пинена: пат. 270181 Чехословакия, МПК С 07 С 33/051, С 07 С 49/543 / Z. Svengrosova, M. Hronec. – № PV 2866-88.K; заявл. 14.11.1989; опубл. 27.02.1991.
3. Способ получения вербеноната и вербеноната окислением  $\alpha$ -пинена: пат. 270180 Чехословакия, МПК С 07 С 33/05, С 07 С 49/543 / M. Hronec, Z. Svengrosova. – № PV 2865-88.I; заявл. 14.11.1989; опубл. 27.02.1991.
4. Ерофеев, Б. В. Кинетика инициированного автоокисления  $\alpha$ -пинена / Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко. – Ученые записки Белорусского университета. – 1955. – Вып. 24. – С. 3–5.
5. Кучин, А. В. Аллильное окисление  $\alpha$ -пинена / А. В. Кучин, Л. Л. Фролова, И. В. Древалъ // Труды научного центра УРО РАН. Сер. Лесохимия и органический синтез. – 1996. – № 144. – С. 47–54.
6. Gomes, M. de F. T. Autoxidation of limonene,  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene by dioxygen catalyzed Co(Ac)<sub>2</sub> / bromide / M. de F. T. Gomes, O. A. C. Antunes // J. Molecular Catalysis: Chemical. – 1997. – Vol. 121. – P. 145–155.
7. Романихин, А. М. Разложение гидропероксида  $\alpha$ -пинена в присутствии ацетилацетонатов переходных металлов / А. М. Романихин // Химия и использование экстрактивных веществ древесины: тез. докл. Всесоюз. конф. – Горький, 1982. – С. 61.
8. Rothenbery, G. Comparative Autoxidation of 3-carene and  $\alpha$ -pinene: Factors Covering Regioselective Hydrogen Abstraction Reactions / G. Rothenbery, Y. Vatziv, Y. Sasson // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54. – P. 593–598.
9. Попова, Т. К. Жидкофазное окисление  $\alpha$ -пинена в присутствии хелатов бисаминофенолов / Т. К. Попова, Н. И. Попова // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 1977. – Вып. XX, № 6. – С. 821–823.
10. Черкаев, В. Г. Синтез душистых веществ из  $\alpha$ -пинена / В. Г. Черкаев, В. Н. Красева, С. С. Поддубная // Химия и технология душистых веществ и эфирных масел: сб. тр. ВНИИСНДВ. – М., 1968. – Вып. VIII. – С. 190–233.
11. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 220 с.

А. И. Ламоткин, доцент; С. А. Ламоткин, доцент; К. П. Колногоров, аспирант;  
Т. В. Чернышева, науч. сотрудник

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТОВОЙ СОЛИ АМИДА МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

It has been revealed, that melting point and the content of metal in the modifier increases with increase in the charge of an acetic cobalt. The temperature and duration of ammonolysis also affect on the melting point and the content of a cobalt in the modifier. The analysis of the received equations of regression has shown, that the greatest influence on melting point of an end-product and the content of metal renders the charge of an acetic cobalt.

As a result of optimum requirements definition of reception cobaltic salt amide maleopimaric acids, optimum combinations of the basic technological parametres have been found at which the content of metal and melting point have optimum values.

**Введение.** В Республике Беларусь имеются крупные предприятия по производству широкого ассортимента полимерных композиционных материалов. Количество этих материалов во многом зависит не только от исходного сырья, но и от применяемых в их композициях модифицирующих добавок. Однако модифицирующие добавки в Республике Беларусь производятся в незначительном количестве и их необходимо покупать за рубежом. В связи с этим организация производства модифицирующих добавок для получения полимерных композиционных материалов на базе отечественного сырья представляет несомненный интерес и дает возможность снизить импорт из других стран, что приведет к значительной экономии валютных средств.

Модифицирующие химические добавки полифункционального действия позволяют регулировать и улучшать не только свойства резиновых смесей, но и полученных из них резин.

В связи с возрастанием требований к эксплуатационному качеству шин появилась необходимость решения проблемы надежной и стабильной прочности связи в системе резина – металлокорд при разработке новых рецептур шинных резин.

Известно, что наиболее распространенным способом обеспечения прочности связи в этой системе является введение в резиновую смесь промоторов адгезии [1].

В настоящее время ассортимент промоторов адгезии весьма широк. Наибольшее распространение на сегодняшний день имеют продукты, выпускаемые под торговой маркой «Монобонд» (в основном, содержащие бор), характеризующиеся наибольшей эффективностью и значительной ценой, нафтенаты, а также препараты стеарата кобальта, значительно менее эффективные, но сравнительно недорогие и удобные в применении.

Несмотря на большой ассортимент промоторов адгезии, они все в той или иной степени обладают рядом недостатков. Наиболее эффективным типом промоторов адгезии являются

соединения металлов переменной валентности, в первую очередь, соединения кобальта.

**Экспериментальная часть.** Использование кобальтовых солей в качестве промоторов адгезии резин к металлокорду приводит к усилению адгезионной связи в системе резина – латунированный металлокорд. Прочность адгезионной связи максимальна при образовании тонкого и механически прочного слоя сульфида меди на поверхности латуни, который модифицируется соединениями кобальта.

В ряде случаев эффективность кобальтсодержащих промоторов адгезии усиливается введением в резину комплексообразующих добавок, например солей этилендиаминотетрауксусной кислоты, органических эфиров ортофосфорной кислоты и др. В качестве промоторов адгезии эффективны кобальтовые соли смоляных кислот. В присутствии смоляных кислот и их производных повышается и активность традиционных промоторов адгезии, в том числе неорганической природы [2].

Установлено, что совместное применение соединений металлов переменной валентности с канифолью и модифицированными смолами, полученными на ее основе, достаточно эффективно, в том числе при использовании неорганических солей кобальта и даже никеля.

Концентрация кобальта в резиновой смеси играет важную роль, она должна быть оптимальной. Ранее изученное влияние кобальтовых солей в качестве промоторов (борацетата, нафтената, стеарата) показало, что адгезионные свойства резин улучшаются с увеличением концентрации металла до 0,16–0,17 мас. ч. в резиновой смеси, что соответствует содержанию кобальта в модифицирующей добавке 8–9%. При более высоком содержании кобальта (выше 12%) адгезионные свойства резин при старении ухудшаются, что отрицательно сказывается на эксплуатации шин. В производственном нафтенате кобальта содержание его составляет 9,5–10,0%. В то же время важно было учесть и экономический фактор – соединения кобальта являются весьма дорогостоящими.

Необходимым и очень важным требованием, которым должны отвечать все модифицирующие добавки, используемые в различных композициях, является температура плавления, которая не должна превышать 150–160°C, так как процесс вулканизации резиновой смеси протекает при этой температуре.

Таким образом, целью данной работы был выбор оптимальных условий получения промотора адгезии – кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты с заранее заданными технологическими свойствами.

При этом были выдвинуты следующие требования:

- при получении модификатора снизить содержание кобальта на 1–2% в сравнении с производственным нафтенатом кобальта;
- содержание металла в модифицирующей добавке должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить хорошие адгезионные свойства модификатора;
- полученные модифицирующие добавки должны иметь температуру плавления, не превышающую 150–160°C.

Методика получения кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты включает получение малеопимаровой кислоты (МПК). МПК получали по известной реакции Дильса и Альдера взаимодействием канифоли с малеиновым ангидридом; далее проводили аммонолиз МПК с целью получения амида МПК; на заключительном этапе по реакции обмена амида МПК и водного раствора ацетата кобальта получали кобальтовую соль амида МПК [4].

При изучении процесса получения кобальтовой соли амида МПК необходимо было исследовать влияние основных технологических параметров (температура, продолжительность реакции, расход уксуснокислого кобальта) на эффективность процесса аммонолиза и, учитывая

вторую стадию реакции, найти такое их сочетание, которое приводило бы в дальнейшем к заданным параметрам (содержание металла и температура плавления модификатора).

Эксперимент осуществляли с использованием матрицы планирования плана Бокса. Основные факторы варьировали на трех уровнях: температура аммонолиза  $T$  – 60, 80, 100°C, время проведения аммонолиза  $\tau$  – 1,5; 3,0; 4,5 ч, расход уксуснокислого кобальта  $W$  – 0,4; 0,6; 0,8 моль. В качестве выходных величин определяли в конечном продукте температуру плавления и содержание металла, которые в итоге должны удовлетворять заданным требованиям промотора адгезии [3].

Результаты эксперимента представлены в таблице.

Обработку результатов исследований проводили в электронных таблицах Excel. Расчет коэффициентов уравнений регрессии для основных показателей, характеризующих качество полученного продукта, позволил получить следующие уравнения:

– для температуры плавления:

$$Y_1 = -143,4 + 0,068X_1 + 40,42X_2 + 733,0X_3 - 0,47X_1X_2 - 2,88X_1X_3 + 25,0X_2X_3 - 0,02X_1^2 + 1,19X_2^2 - 258,33X_3^2;$$

– для содержания металла:

$$Y_2 = -11,26 + 0,03X_1 - 1,02X_2 - 48,30X_3 + 0,004X_1X_2 - 0,18X_1X_3 - 0,01X_2X_3 + 0,0004X_1^2 - 0,15X_2^2 - 20,14X_3^2.$$

Анализ уравнений регрессии проводили путем построения поверхностей отклика и их двумерных сечений.

На рис. 1 представлена зависимость температуры плавления модификатора от параметров проведения реакции аммонолиза (для температур аммонолиза  $T$  – 60, 80, 100°C).

Таблица

Матрица планирования и результаты эксперимента

| Номер опыта | Варьируемые факторы    |                                       |                                             | Показатели, характеризующие полученный продукт |                              |
|-------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------|
|             | температура $X_1$ , °C | время проведения аммонолиза $X_2$ , ч | расход уксуснокислого кобальта $X_3$ , моль | температура плавления $Y_1$ , °C               | содержание металла $Y_2$ , % |
| 1           | 2                      | 3                                     | 4                                           | 5                                              | 6                            |
| 1           | 60                     | 1,5                                   | 0,4                                         | 120                                            | 4,48                         |
| 2           | 100                    | 1,5                                   | 0,4                                         | 142                                            | 5,58                         |
| 3           | 60                     | 4,5                                   | 0,4                                         | 136                                            | 4,42                         |
| 4           | 100                    | 4,5                                   | 0,4                                         | 130                                            | 4,97                         |
| 5           | 60                     | 1,5                                   | 0,8                                         | 183                                            | 9,70                         |
| 6           | 100                    | 1,5                                   | 0,8                                         | 187                                            | 7,84                         |
| 7           | 60                     | 4,5                                   | 0,8                                         | 197                                            | 9,52                         |
| 8           | 100                    | 4,5                                   | 0,8                                         | 117                                            | 7,32                         |
| 9           | 80                     | 3,0                                   | 0,4                                         | 102                                            | 4,35                         |
| 10          | 80                     | 3,0                                   | 0,8                                         | 182                                            | 9,06                         |

| 1  | 2   | 3   | 4   | 5   | 6    |
|----|-----|-----|-----|-----|------|
| 11 | 60  | 3,0 | 0,6 | 168 | 8,76 |
| 12 | 100 | 3,0 | 0,6 | 150 | 7,41 |
| 13 | 80  | 1,5 | 0,6 | 165 | 7,53 |
| 14 | 80  | 4,5 | 0,6 | 145 | 6,98 |
| 15 | 80  | 3,0 | 0,6 | 153 | 7,98 |

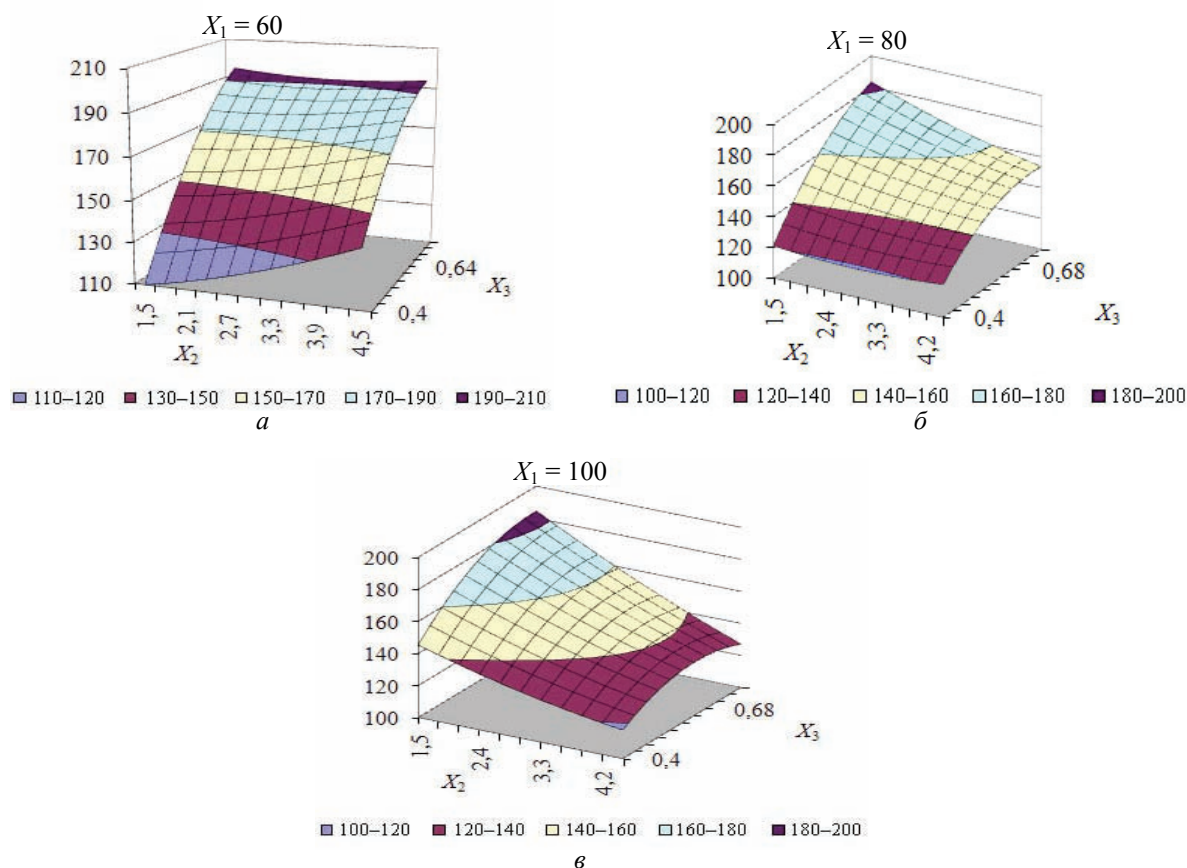


Рис. 1. Зависимость температуры плавления модификатора от параметров проведения реакции аммонолиза:  
 а – при температуре аммонолиза  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  
 б – при температуре аммонолиза  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  
 в – при температуре аммонолиза  $T = 100^\circ\text{C}$

На рис. 2 показана зависимость содержания кобальта в модификаторе от параметров проведения реакции аммонолиза (для времени проведения аммонолиза  $\tau = 3,0$  ч).

Аналогичным образом были построены зависимости для времени проведения аммонолиза  $\tau = 1,5; 4,5$  ч с расходом уксуснокислого кобальта  $W = 0,4; 0,6; 0,8$  моль.

**Обсуждение результатов.** Анализируя полученные данные, можно сказать следующее. С увеличением расхода уксуснокислого кобальта повышается температура плавления и содержание металла в модификаторе.

Температура и продолжительность аммонолиза также оказывают влияние на температуру плавления и содержание кобальта в модификаторе. Так, увеличение температуры реакции аммонолиза приводит к уменьшению температуры плавления модификатора,

повышению содержания кобальта в нем. При увеличении времени проведения реакции аммонолиза происходит снижение температуры плавления, но одновременно отмечается повышение содержания кобальта в модификаторе.

Анализируя полученные уравнения регрессии, необходимо отметить, что среди рассматриваемых факторов наибольшее влияние на температуру плавления конечного продукта и содержание металла оказывает расход уксуснокислого кобальта.

Статистическая обработка результатов эксперимента показала, что полученные уравнения адекватно описывают процесс.

Применение надстройки «Поиск решения» позволило найти оптимальные условия получения кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты.

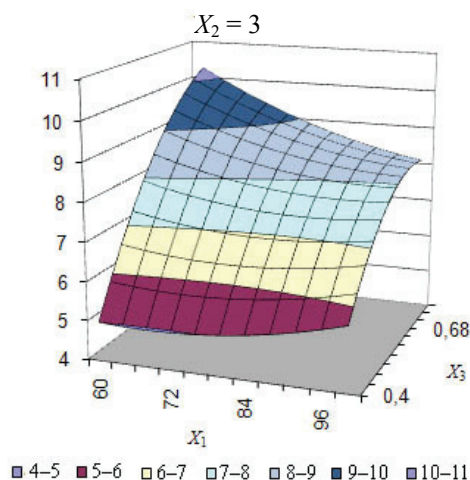


Рис. 2. Зависимость содержания кобальта в модификаторе от параметров проведения реакции аммонолиза

**Закключение.** Таким образом, в ходе работы были определены лучшие сочетания основных технологических параметров, при которых содержание металла и температура плавления имеют оптималь-

ные значения: температура аммонолиза  $T - 100^{\circ}\text{C}$ , время проведения аммонолиза  $\tau - 3,0$  ч, расход уксуснокислого кобальта  $W - 0,6$  моль. При этом температура плавления составила  $151^{\circ}\text{C}$ , а содержание металла  $- 7,75\%$ , что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к промоторам адгезии.

### Литература

1. Вакула, В. Л. Физическая химия и адгезия полимеров / В. Л. Вакула, Л. М. При- тыкин. – М.: Химия, 1984. – 321 с.
2. Крепление резин к металлокорду с использованием соединений металлов переменной валентности / Ю. А. Бобров [и др.] // Каучук и резина. – 2005. – № 2. – С. 37–45.
3. Боровиков, В. П. Статистический анализ и обработка данных в среде WINDOWS / В. П. Боровиков, И. П. Борови- ков. – М.: Филинь, 1998. – 600 с.
4. Синтез и исследование свойств поли- функциональной модифицирующей добав- ки на основе малеинизированной канифоли / Т. В. Чернышева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 101–105.

# ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИХЛОРАЦЕТАТ-ИОНОВ

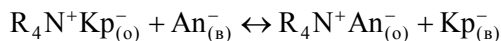
The possibility of solvating additives (trifluoroacetophenone derivatives) application in the creation of high-selective extraction-photometric methods for hydrophilic carboxylate-anions determination has been investigated.

It has been shown, the solvating additives application results in the considerable increasing of the trichloroacetate-anion exchange extraction efficiency and selectivity in the extraction systems with higher quaternary ammonium salts toluene solutions. The high-selective extraction-photometric method for the trichloroacetate determination, which permit to increase the determination selectivity in presence of interfering anions, has been developed. The data of research can be used in the creation of extraction-photometric methods for other carboxylate-anions determination.

**Введение.** Ранее было установлено, что введение в органическую фазу анионообменных экстракционных систем сольватирующих добавок (нитрозамещенных трифторацетофенонов) приводит к значительному повышению эффективности экстракционного извлечения карбоксилатов [1].

Целью данной работы было изучение возможности применения высокоэффективных сольватирующих добавок для создания селективных экстракционно-фотометрических методик определения гидрофильных карбоксилат-ионов.

**Основная часть.** Экстракционно-фотометрическое определение анионов галоацетатов может быть проведено по реакции



где  $R_4N^+$  – катион высшей четвертичной аммониевой соли (ЧАС);  $Kp^-$  – анион кислотного красителя;  $An^-$  – анализируемый анион; (о) и (в) – органическая и водная фазы соответственно.

Условия проведения анионообменной реакции должны быть подобраны таким образом, чтобы она была максимально смещена вправо, т. е. в сторону максимальной экстракции определяемых анионов. В этом случае бесцветные анионы вытесняют из органической фазы в водную фазу эквивалентное количество окрашенных анионов кислотного красителя, и фотометрирование водной фазы позволяет точно определить исходную концентрацию органических анионов в анализируемом растворе. Степень извлечения этих анионов будет тем больше, чем выше константа обмена  $K_{Kp^-}^{An^-}$  и чем больше отношение исходных концентраций экстрагента и определяемого вещества. Однако при больших избытках экстрагента возрастает светопоглощение холостой пробы, поэтому на практике, как правило, используют 5–10-кратные избытки экстрагента.

Минимально необходимое значение  $K_{Kp^-}^{An^-}$  может быть рассчитано, исходя из заданной

степени извлечения определяемого аниона  $R_{An}$  и избытка экстрагента  $N$ :

$$R_{An} = \frac{[R_4N^+An^-]}{C_{0,An^-}} = \frac{[Kp^-]}{C_{0,An^-}}, \quad (1)$$

$$N = \frac{C_{0,R_4N^+Kp^-}}{C_{0,An^-}}, \quad (2)$$

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{[Kp^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-])(C_{0,An^-} - [Kp^-])}, \quad (3)$$

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{R_{An}^2}{(N - R_{An})(1 - R_{An})}. \quad (4)$$

Для  $R_{An} = 0,95$  и 5-кратного избытка экстрагента минимально необходимое значение константы обмена составляет 4,5. При увеличении степени экстракции до 99% минимальное значение константы обмена также возрастает и становится равным 25.

Вышесказанное не означает, что нельзя проводить анализ, если степень экстракции определяемого аниона меньше 95%. В случае небольших степеней экстракции меняется форма градуировочного графика – из прямолинейного с тангенсом угла наклона, равным молярному коэффициенту светопоглощения используемого красителя, он становится параболическим, смещается в область более низких значений оптической плотности, и его наклон уменьшается. Это приводит к снижению чувствительности и повышению нижнего предела обнаружения определяемых анионов.

Как правило, в анализируемом растворе одновременно находятся несколько анионов различной степени гидрофобности, которые вступают в параллельно протекающие реакции анионного обмена с экстрагентом, повышают оптическую плотность равновесного водного раствора и тем самым приводят к завышению результатов анализа.



Оценка мешающего влияния таких посторонних анионов ( $B^-$ ) может быть выполнена на основе известных констант обмена  $K_{Kp^-}^{An^-}$  и  $K_{Kp^-}^{B^-}$ . Для двух параллельно протекающих анионообменных реакций



количество красителя, вытесненного в водную фазу, сложным образом зависит от соответствующих констант обмена и исходных концентраций основного и мешающего анионов, а также экстрагента.

Рассмотрим случай, когда в экстракционной системе находится избыток экстрагента по отношению к основным, и к мешающим ионам. Ошибка в установлении концентрации основных анионов будет определяться концентрацией анионов красителя  $[Kp^-]_6$ , создающейся в ходе анионообменной реакции (6). Пусть концентрации красителя, вытеснившиеся по двум параллельно протекающим реакциям, отвечают условию:  $[Kp^-]_5 = n[Kp^-]_6$ . Запишем выражение для концентрационной константы обмена реакции (6):

$$K_{Kp^-}^{B^-} = \frac{[Kp^-][R_4N^+B^-]}{[R_4N^+Kp^-][B^-]}, \quad (7)$$

$$K_{Kp^-}^{B^-} = \frac{[Kp^-][Kp^-]_6}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-])(C_{0,B^-} - [Kp^-]_6)}, \quad (8)$$

где  $[Kp^-]$  – суммарная равновесная концентрация красителя в водной фазе, равная  $[Kp^-]_5 + [Kp^-]_6$ .

Выразив  $[Kp^-]_6$  и  $[Kp^-]$  через  $[Kp^-]_5$ , а затем  $[Kp^-]_5$  через  $R_{An}$  и  $N$ , и произведя алгебраические преобразования, получим уравнение взаимосвязи экстракционных и концентрационных параметров:

$$K_{Kp^-}^{B^-} = \frac{(n+1)R_{An}^2}{\left\{ nN - (n+1)R_{An} \right\} \left\{ n \frac{C_{0,B^-}}{C_{0,An^-}} - R_{An} \right\}}. \quad (9)$$

Это выражение позволяет оценить фактор селективности  $F$  – то предельное соотношение мешающих и основных анионов, которое приведет к относительной ошибке определения основных анионов 100% /  $n$  при степени экстракции основных анионов  $R_{An}$  и избыточной концентрации экстрагента в  $N$  раз.

Такие предварительные расчеты дают возможность оценить селективность экстракционно-фотометрической методики для анализируемых объектов с известным или предполагаемым ионным составом и в случае необходимости скорректировать параметры экстракционной системы в сторону большей ее эффективности.

В качестве примера рассмотрим определение трихлорацетат-ионов ( $TXA^-$ ) в присутствии перхлорат-ионов при использовании в качестве органической фазы толуольного раствора пикрата тринилоктадециламмония ( $TНОДА^+Pic^-$ ). Соответствующие константы обмена равны:

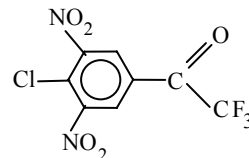
$$K_{Pic^-}^{TXA^-} = 2,14 \cdot 10^{-5}; \quad K_{Pic^-}^{ClO_4^-} = 1,0 \cdot 10^{-3}.$$

Степень экстракции трихлорацетат-анионов при 10-кратном избытке экстрагента составит, согласно (4), всего 1,45%. По уравнению (9) рассчитаем фактор селективности как предельное соотношение концентраций перхлорат-ионов и трихлорацетат-ионов, которое дает 10%-ную ошибку в определении трихлорацетат-ионов. При  $n = 10$ ,  $N = 10$  и данном значении  $R$  находим, что

$$F = \frac{C_{0,ClO_4^-}}{C_{0,TXA^-}} = 0,00377.$$

Это значение показывает, что в данных условиях экстракция неселективна.

Для модифицирования органической фазы можно применить сольватирующую добавку S



которая по результатам исследований [1] являлась высокоэффективной в анионообменной экстракции карбоксилатов.

Если в органическую фазу экстракционной системы с участием трихлорацетат-ионов ввести данную сольватирующую добавку в концентрации  $1 \cdot 10^{-2}$  М, тогда  $K_{Pic^-}^{TXA^-} = 1,97 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{Pic^-}^{ClO_4^-}$

практически не изменяется; и при тех же условиях (10-кратный избыток экстрагента) степень извлечения трихлорацетат-ионов  $R'$  будет составлять уже 35,1%, а фактор селективности по отношению к перхлорат-ионам равен 1,45, т. е. в 380 раз выше, чем в системе без сольватирующей добавки.

Значения факторов селективности экстракции трихлорацетат-ионов в присутствии некоторых других анионов (в значительной мере мешающих определению трихлорацетат-ионов) при тех же условиях (см. выше) с учетом изменения констант обмена приведены в таблице.

Видно, что использование данной сольватирующей добавки приводит к значительному увеличению селективности экстракционного извлечения трихлорацетат-ионов.

На основе полученных данных была разработана экстракционно-фотометрическая методика определения трихлорацетат-ионов.



Таблица

**Факторы селективности экстракционного  
определения трихлорацетат-ионов  
в присутствии посторонних анионов**

| Анион            | $F_0$ в системе<br>без добавки | $F$ в системе<br>с добавкой S | $F / F_0$ |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|
| $\text{ClO}_4^-$ | 0,00377                        | 1,45                          | 380       |
| $\text{SCN}^-$   | 0,0382                         | 12,6                          | 330       |
| $\text{NO}_3^-$  | 2,17                           | 416                           | 190       |
| $\text{Br}^-$    | 18,4                           | 1120                          | 60        |

**Приготовление раствора экстрагента.**

Навеску 0,1550 г  $\text{ТНОДА}^+\text{T}^-$  растворяют в 100 мл толуола. Отдельно готовят 500 мл водного 0,02 М раствора пикрата натрия. Для перевода  $\text{ТНОДА}^+\text{T}^-$  в пикратную форму толуольный раствор  $\text{ТНОДА}^+\text{T}^-$  переносят в делительную воронку, приливают ~100 мл приготовленного водного раствора пикрата натрия и встряхивают в течение 5 мин. После расслоения фаз нижнюю водную фазу сливают, а органическую фазу обрабатывают следующей порцией раствора пикрата натрия. Полученный  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствор  $\text{ТНОДА}^+\text{Pic}^-$  (желтого цвета) промывают в делительной воронке 2–3 раза подщелоченной дистиллированной водой, фильтруют и помещают в колбу с пришлифованной пробкой. Для приготовления  $2 \cdot 10^{-2}$  М толуольного раствора S навеску 0,5970 г растворяют в 100 мл толуола. Смесь полученных растворов может быть использована в качестве экстрагента при экстракционно-фотометрическом определении трихлорацетат-ионов.

**Построение градуировочного графика.** Для приготовления стандартных растворов трихлорацетата натрия в шесть сухих пробирок с пришлифованными пробками вносят соответственно 0, 2, 4, 6, 8, 10 мл стандартного  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора трихлорацетата натрия и доводят объемы до 10 мл дистиллированной водой с  $\text{pH} \sim 8$ . В каждую пробирку приливают по 5 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  М толуольного раствора  $\text{ТНОДА}^+\text{Pic}^-$  и 5 мл  $2 \cdot 10^{-2}$  М толуольного раствора S. Пробирки термостатируют при  $20^\circ\text{C}$  и встряхивают на протяжении 5 мин. После расслоения фаз отбирают водную фазу, фильтруют через бумажный фильтр и фотометрируют в кювете  $l = 0,5$  см относительно холостого раствора при длине волны 410 нм. По полученным данным строят градуировочный график в координатах  $A$  (оптическая плотность) –  $C_{0,\text{ТХА}}$  (рисунок).

**Проведение анализа.** В зависимости от концентрации исходного раствора или содержания трихлорацетата в сухом веществе отбирают соответствующую аликвоту раствора (или растворяют соответствующую навеску веществ

ва в дистиллированной воде и отбирают аликвоту полученного раствора), помещают в пробирку с пришлифованной пробкой, доводят объем раствора до 10 мл и приливают по 5 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  М толуольного раствора  $\text{ТНОДА}^+\text{Pic}^-$  и 5 мл  $2 \cdot 10^{-2}$  М толуольного раствора S. Систему термостатируют при  $20^\circ\text{C}$  и встряхивают в течение 5 мин. После расслоения фаз отбирают водную фазу, фильтруют через бумажный фильтр и фотометрируют в кювете  $l = 0,5$  см относительно холостого раствора при длине волны 410 нм.

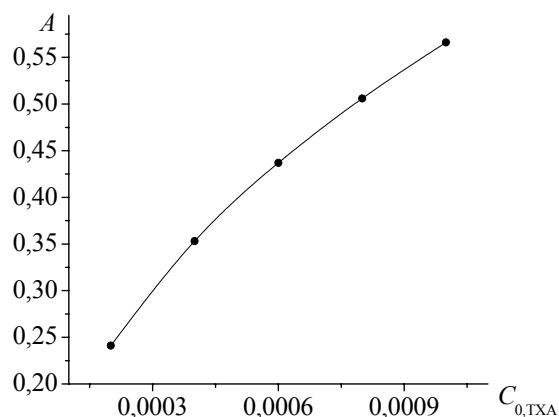


Рисунок. Градуировочный график  
для определения трихлорацетат-ионов

По градуировочному графику находят концентрацию трихлорацетат-ионов в фотометрированном растворе и рассчитывают их содержание в исследуемой пробе.

**Закключение.** В результате применения сольватирующей добавки удалось добиться значительного повышения селективности экстракционно-фотометрического определения трихлорацетат-ионов. Разработанная экстракционно-фотометрическая методика может быть применена для определения трихлорацетат-ионов в депротеинизирующих растворах медицинских диагностических наборов и других объектах. Полученные данные можно использовать для разработки высокоселективных экстракционно-фотометрических методик определения других карбоксилат-ионов, например бензоатов и др.

### Литература

1. Кийко, Т. Н. Применение сольватирующих добавок для повышения эффективности анионообменного экстракционного извлечения карбоксилат-анионов жидкими анионообменниками / Т. Н. Кийко, А. Л. Гулевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 35–37.

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ОАО «НАФТАН»

Thermal destruction of petroleum heavy residues (tar oil, asphalt, visbreaking residue) obtained from JSC "Naftan" has been studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Petroleum residues thermal transformations have been ascertained to have three stages. On the first stage at 250–380°C weak chemical bonds are breaking to form relatively high-molecular volatile products. The second stage at 380–480°C is the destruction of main structural fragments of residues components. The third stage in the temperature range of 480–510°C appears in intensive coke formation. The correlation between petroleum residues properties and above-mentioned stages peculiarities has been studied.

**Введение.** Углубление переработки нефти за счет процессов, основанных на крекинге остаточных фракций при высоких температурах, становится все более актуальным, так как позволяет увеличить выход ценных светлых нефтепродуктов [1]. При этом основная проблема утилизации тяжелых нефтяных остатков – высокое значение  $C : H$  в сырье – решается двумя способами:

1) диспропорционированием водорода и углерода между продуктами крекинга, когда светлые дистиллятные фракции обогащаются водородом, а углерод концентрируется в крекинг-остатке. На этом принципе базируются процессы термкрекинга, висбрекинга, коксования, каталитического крекинга;

2) уменьшением отношения углерода к водороду как в дистиллятных, так и в остаточных продуктах крекинга за счет подвода водорода извне, что реализовано в процессах гидровисбрекинга, акваконверсии, гидрокрекинга.

По некоторым оценкам [2, 3], вклад процессов висбрекинга и замедленного коксования в общий объем мировой переработки вакуумных нефтяных остатков (не считая битумного производства) составляет 32 и 30% соответственно, на долю гидроконверсии и каталитического крекинга остаточного сырья приходится 19 и 15% соответственно, оставшиеся ~4% подвергаются деасфальтизации.

Понимание закономерностей термодеструкции тяжелых нефтяных остатков важно для оптимизации указанных выше процессов и эффективного управления ими, что определяет актуальность настоящей работы.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны тяжелые нефтяные остатки, образующиеся в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк).

На рис. 1 представлена принципиальная технологическая схема переработки тяжелых нефтяных фракций в ОАО «Нафтан». Из схемы следует, что к нефтяным остаткам, утилизация которых связана с термодеструктивными процессами, можно отнести гудрон (Н.О.1), асфальт (Н.О.2), а также, в перспективе, остаток (Н.О.3), образующийся при вакуумной перегонке остатка процесса висбрекинга (ВБ).

Физико-химические свойства и состав нефтяных остатков, выбранных в качестве объектов

исследования, определяли по стандартным и опубликованным в литературе методикам (таблица). Как видно из представленных данных, образцы нефтепродуктов характеризуются высоким отношением углерода к водороду ( $C : H > 6,9$ ), причем в ряду Н.О.1, Н.О.2, Н.О.3 увеличиваются плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание асфальтенов, углерода, гетероатомов, уменьшается содержание масел и элементарного водорода. Наибольшее содержание смол наблюдается в асфальте, полученном в результате пропановой деасфальтизации гудрона. Что касается сырья висбрекинга, то оно в момент отбора проб на заводской установке представляло собой смесь гудрона и асфальта, поэтому его состав и свойства, как видно из таблицы, вполне хорошо описываются правилом аддитивности.

Термогравиметрию нефтяных остатков осуществляли в интервале температур 25–600°C на приборе для термоанализа «Netzsch STA 449C» с одновременной регистрацией теплового потока. Линейная скорость нагрева составляла 5°C/мин. Для исключения диффузионных эффектов и обеспечения гомогенности процесса нефтепродукты разбавляли до 10 мас. % тонкодисперсным инертным оксидом алюминия, предварительно прокаленным при 1300°C. Навески препаратов составляли 40 мг. Опыты проводили в платиновых тиглях с крышками в атмосфере азота во избежание окислительных процессов.

Интегральные (ТГ) и дифференциальные (ДТГ) термогравиметрические кривые, а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные для исследуемых нефтяных остатков, представлены на рис. 2. Под степенью конверсии в данном случае понимали отношение текущего количества летучих продуктов (т. е. образовавшегося к моменту достижения данной температуры) к их максимальному количеству.

Как видно из представленных графиков, термическое превращение тяжелых нефтяных остатков протекает через ряд последовательных эндотермических стадий, причем число и температурные границы этих стадий, выявленные по данным термогравиметрии и калориметрии, не всегда совпадают.

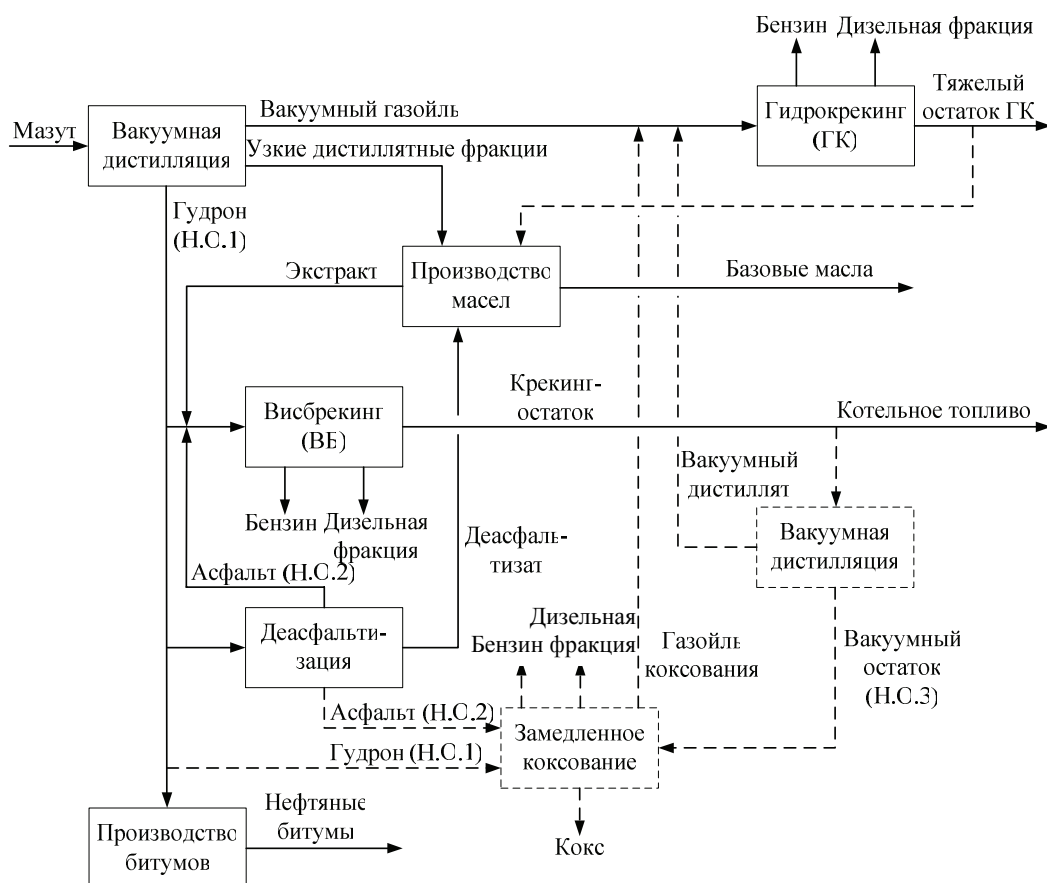


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки прямогонного мазута в ОАО «Нафтан», г. Новополоцк (пунктирными линиями показаны перспективные технологические установки и потоки)

Таблица

#### Характеристика нефтяных остатков ОАО «Нафтан»

| Показатель                                   | Метод измерения, измерительный прибор                                                | Гудрон (Н.О.1) | Асфальт (Н.О.2) | Сырье ВБ (74 мас. % Н.О.1 + 26 мас. % Н.О.2) | Остаток ВБ (Н.О.3)* |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------------------|---------------------|
| Температура кипения, °С (доля отгона, об. %) | Перегонка под вакуумом (СТБ 1559-2005)                                               | 500 (≤5)**     | —               | 510 (≤10)**; 580 (≤30)                       | ≥540                |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                 | Пикнометрический (ГОСТ 3900-85)                                                      | 0,9876         | 0,9911          | 0,9885                                       | 0,9958              |
| Средняя молекулярная масса                   | Спектрофотометрический [4], СФ-26                                                    | 543,2          | 673,0           | 596,3                                        | 815,5               |
| Групповой состав, мас. %:                    | По Маркусону [5, с. 335]                                                             |                |                 |                                              |                     |
| — масла                                      |                                                                                      | 74,4           | 62,1            | 72,7                                         | 59,4                |
| — смолы                                      |                                                                                      | 18,9           | 29,2            | 19,9                                         | 20,4                |
| — асфальтены                                 |                                                                                      | 6,7            | 8,7             | 7,4                                          | 20,2                |
| Элементный состав, мас. %:                   | Сжигание пробы в кислороде [6, с. 75], автоматический CHNS-анализатор «VarioEL V2.9» |                |                 |                                              |                     |
| — С                                          |                                                                                      | 85,1           | 85,3            | 85,2                                         | 85,4                |
| — Н                                          |                                                                                      | 12,3           | 11,3            | 11,8                                         | 10,2                |
| — S                                          |                                                                                      | 1,9            | 2,1             | 1,9                                          | 2,1                 |
| — N                                          |                                                                                      | 0,4            | 0,6             | 0,5                                          | 0,7                 |
| — O                                          |                                                                                      | 0,3            | 0,7             | 0,6                                          | 1,6                 |
| Углеродный остаток, мас. %                   | Термогравиметрический, «Netzsch STA 449C»                                            | 10,0           | 13,1            | 11,8                                         | 23,6                |

\* Н.О.3 получен в лабораторных условиях вакуумной перегонкой крекинг-остатка процесса висбрекинга ОАО «Нафтан».

\*\* Фракционные составы Н.О.1 и сырья ВБ приведены на основании заводских данных.

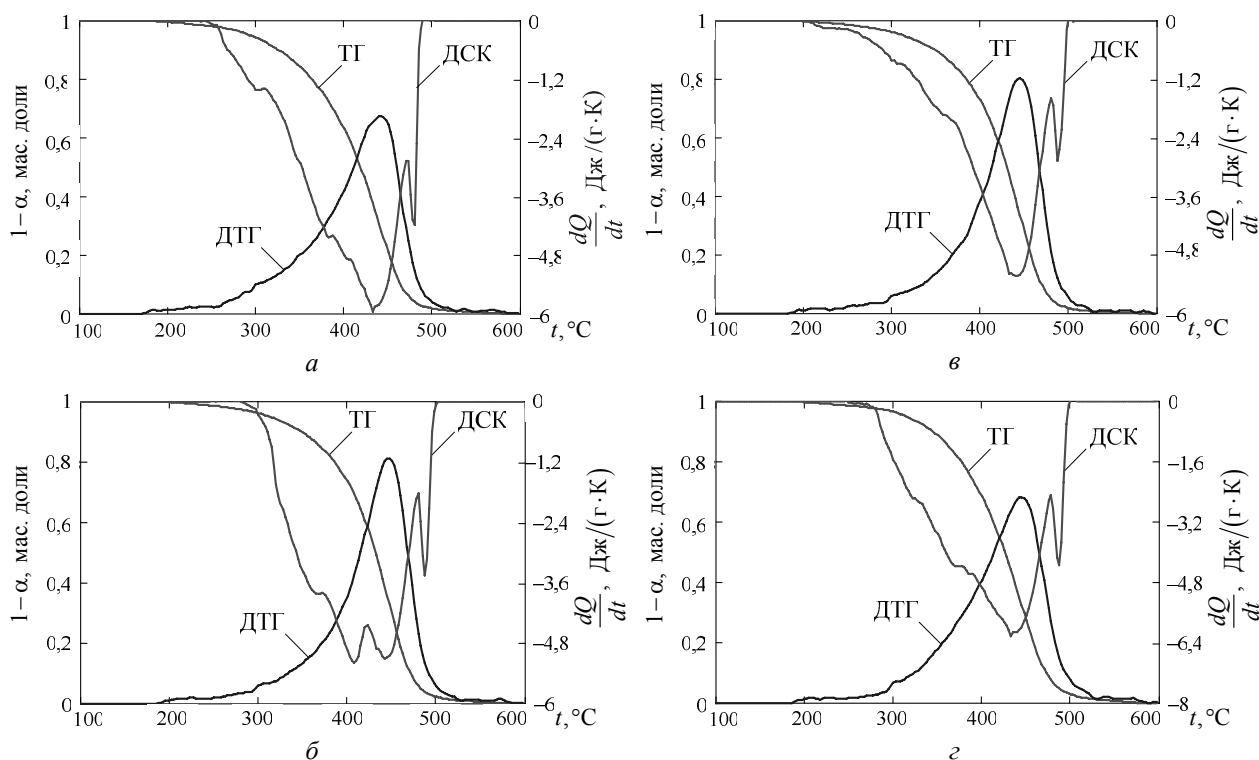


Рис. 2. Термограммы нефтяных остатков:

а – Н.О.1; б – Н.О.2; в – 74 мас. % Н.О.1 + 26 мас. % Н.О.2; г – Н.О.3:

$\alpha$  – степень конверсии образца нефтепродукта;  $Q$  – количество теплоты;  $t$  – температура

Из кривых ТГ следует, что потеря массы нефтяными остатками становится заметной при температурах свыше  $200^{\circ}\text{C}$ , однако, согласно ДТГ, стабильный рост скорости термодеструкции остатков первичного происхождения (Н.О.1, Н.О.2) начинается только после  $250^{\circ}\text{C}$ , крекинг-остатка (Н.О.3) – после  $280^{\circ}\text{C}$ . Первая стадия процесса характеризуется относительно небольшим ростом скорости потери массы и продолжается вплоть до  $380^{\circ}\text{C}$ . При этом изменение скорости термодеструкции прямогонного вакуумного остатка (Н.О.1) происходит практически линейно в диапазоне температур  $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ . Такая слабая зависимость скорости реакции от температуры свидетельствует о невысокой энергии активации процесса.

Относительный выход летучих продуктов на первой стадии составляет 26,4 мас. % для Н.О.1, 21,4 мас. % для Н.О.3, 18,4 мас. % для сырья ВБ и 18 мас. % для Н.О.2. Их образование на этом этапе, очевидно, обусловлено разрывом слабых химических связей, в том числе и с участием гетероатомов, в крупных молекулах углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, имеющих гибридную структуру. Интересно, что по данным калориметрии именно при 10–25%-ной степени деструкции нефтяных остатков наблюдаются локальные максимумы удельного те-

плового эффекта процесса (рис. 3). Вероятно, помимо теплового эффекта химических реакций он включает в себя и теплоту испарения образующихся продуктов термодеструкции, которые имеют достаточно большую молекулярную массу и, соответственно, высокую температуру кипения, совпадающую с температурой процесса. По-видимому, именно данная стадия термоллиза определяет выход газойлевых фракций крекинга. Интересно также отметить, что эта стадия тем более эндотермична, чем более тяжелое сырье подвергается крекингу.

При температурах свыше  $380^{\circ}\text{C}$  скорость потери массы резко возрастает и достигает максимального значения в области  $440\text{--}450^{\circ}\text{C}$ . На этой стадии происходит деструкция основных структурных фрагментов смолисто-асфальтеновых веществ, сопровождающаяся образованием преимущественно низкомолекулярных летучих продуктов и высокомолекулярных предшественников кокса. Судя по данным ДСК, процесс этот достаточно сложный и сам может делиться на несколько четких стадий, как например, при термоллизе асфальта (рис. 2, б). При этом средний удельный тепловой эффект химических реакций колеблется в диапазоне  $400\text{--}700$  кДж/кг в зависимости от вида сырья (рис. 3).

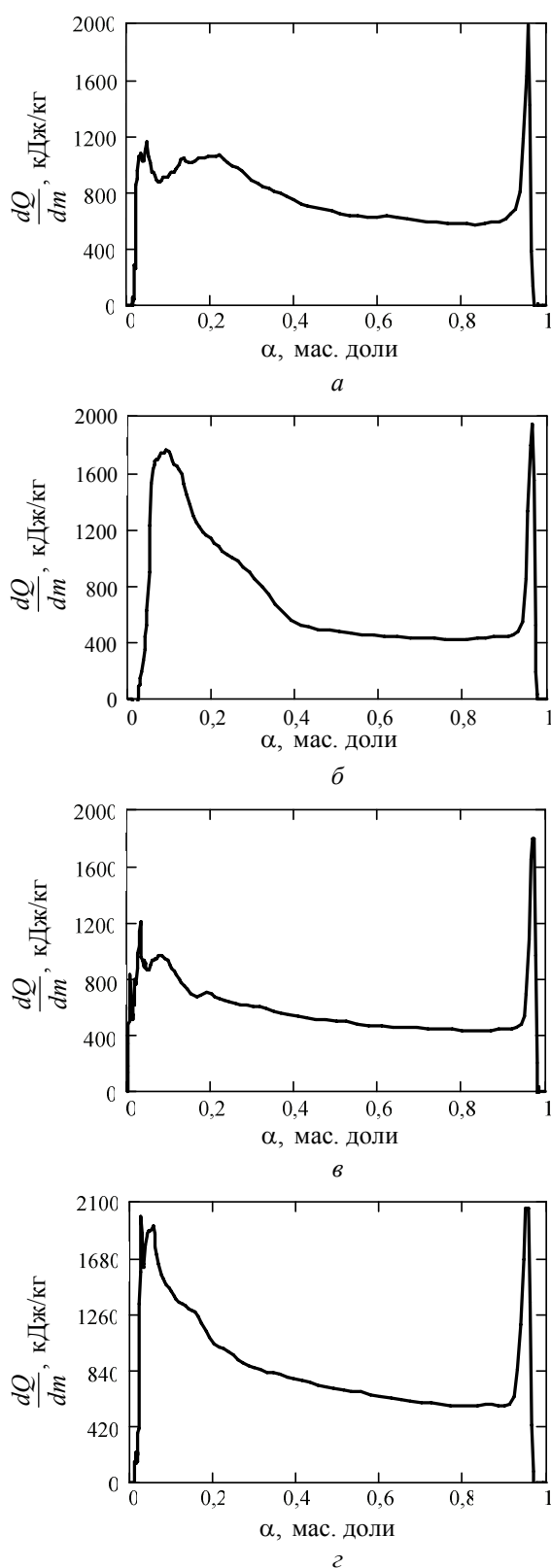


Рис. 3. Зависимости удельного теплового эффекта от степени конверсии нефтяных остатков:  
 а – Н.О.1; б – Н.О.2;  
 в – 74 мас. % Н.О.1 + 26 мас. % Н.О.2; г – Н.О.3:  
 т – текущая масса образца нефтепродукта

После 450°C образование летучих продуктов деструкции резко замедляется и к 520°C практически прекращается. Однако при 480–500°C происходит достаточно активное химическое превращение остатков, не связанное с потерей массы, о чем свидетельствуют интенсивные эндотермические пики на кривых ДСК всех образцов. Вероятно, в указанном температурном диапазоне протекают реакции поликонденсации и уплотнения, приводящие к образованию коксовых структур.

**Закключение.** Удаление из гудрона масляных компонентов в процессе деасфальтизации приводит к снижению активности нефтяного остатка в отношении реакций крекинга, что выражается в уменьшении доли летучих продуктов, образующихся при относительно низких температурах. Поэтому при работе установки висбрекинга по мазутному варианту вводить асфальт в состав сырья в больших количествах нежелательно.

Области температур, в которых протекают реакции крекинга и конденсации, достаточно четко разделены у нефтяных остатков как первичного, так и вторичного происхождения. Поэтому для увеличения выхода светлых нефтепродуктов сырье установки замедленного коксования целесообразно предварительно подвергать термокрекингу в мягких условиях (при температурах до 470°C).

### Литература

1. 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.
2. Shen, H. Thermal conversion – an efficient way for heavy residue processing / H. Shen, Z. Ding, Rui Li // Proc. 15<sup>th</sup> World Pet. Congr. – 1998. – Vol. 2. – P. 907–915.
3. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В. Е. Сомов [и др.]. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – 292 с.
4. Долматов, М. Ю. Спектроскопический метод определения молекулярной массы / М. Ю. Долматов, Л. М. Хашпер // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 7. – С. 35–36.
5. Исагулянц, В. И. Химия нефти / В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 517 с.
6. Химия нефти / И. Н. Дияров [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

### ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

The distributed activation energy model (DAEM) has been used to describe thermal destruction kinetics of petroleum heavy residues obtained from JSC "Naftan". Thermodestruction activation energy distribution curves have been obtained for heavy oil vacuum distillation residue, asphalt from propane deasphalting process and heavy visbreaking residue. The compensation effect of the frequency factor in the Arrhenius equation has been determined in regard to the change of rate constant with the change of temperature. The correlation between petroleum residues conversion degree and activation entropy value has been studied. Kinetic model with distributed parameters is recommended to be used while choosing heavy petroleum feed thermal processing regimes and estimating their completeness degree.

**Введение.** Тяжелое нефтяное сырье представляет собой смесь множества сложных и разнообразных по структуре органических соединений, поэтому описать реальную кинетику процесса термкрекинга на основе классического механистического подхода, учитывающего термические превращения каждой отдельной молекулы, не представляется возможным. В этой связи нефтяные остатки часто представляют как смесь псевдокомпонентов, под которыми подразумевают различные фракции сырья, сгруппированные по температурам кипения, растворимости и другим физико-химическим признакам. Такой подход позволяет описывать закономерности термохимических превращений сложных нефтяных систем с использованием математического аппарата формальной кинетики простых реакций. Такие обобщенные кинетические модели (модели с сосредоточенными параметрами), опубликованные в литературе, можно разделить на две группы:

- 1) модели с параллельными реакциями [1–3];
- 2) модели с параллельно-последовательными реакциями [4–7].

Однако, как показывает анализ результатов представленных выше работ, использование кинетических моделей с сосредоточенными параметрами для описания термкрекинга тяжелых нефтяных остатков имеет существенные недостатки. Дело в том, что параметры этих моделей, основанных на одиночных реакциях первого порядка либо на комбинации ограниченного числа параллельных и/или последовательных реакций первого порядка, часто не имеют строгого физического смысла, а являются, по сути, эмпирическими коэффициентами, обеспечивающими наилучшее приближение выбранной математической формулы к экспериментальным данным в области локального минимума функции, характеризующей погрешность аппроксимации. Эти формулы не имеют прогностической силы, так как оперируют количествами псевдокомпонентов, сгруппированных по температурам кипения или растворимости в определенных растворителях. Состав таких псевдокомпонентов изменяется при пе-

реходе от одного сырья к другому, в результате чего модель становится неадекватной. Кроме того, молекулярный состав псевдокомпонентов изменяется по мере увеличения степени конверсии сырья, что маскирует реальную кинетику процесса. Следует также понимать, что значения кинетических параметров упомянутых моделей получаются при проведении эксперимента на лабораторных, пилотных либо промышленных установках, каждая из которых характеризуется своими уникальными гидродинамическим и тепловым режимами, и прямой перенос результатов моделирования на другую установку, пусть даже перерабатывающую то же сырье, часто бывает затруднительным.

С другой стороны, известно, что для анализа сложных реакций могут быть с успехом применены так называемые кинетические модели с распределенными параметрами. Например, кинетическая модель с распределенными значениями энергии активации [8] достаточно точно отражает процесс термолиза углей, горючих сланцев и полимеров с образованием летучих продуктов. Основное уравнение модели в дифференциальной форме, описывающее скорость превращения исходного материала, имеет вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \int_0^{\infty} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(E) dE \cdot g(\alpha), \quad (1)$$

где  $\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}}$  – степень превращения;  $\Delta m$  –

количество летучих продуктов, выделившихся за время реакции  $\tau$ , кг;  $\Delta m_{\max}$  – максимальное количество летучих продуктов, которое может образоваться при термодеструкции исходного материала, кг;  $f(E)$  – функция, характеризующая плотность распределения вероятностей значений энергии активации;  $g(\alpha)$  – некоторая функция степени конверсии, характеризующая зависимость скорости реакций от количества материала, подвергаемого термодеструкции, и учитывающая изменения физических и хими-

ческих свойств этого материала в процессе термодеструкции.

Представляло интерес изучить возможность применения указанной модели с распределенными параметрами для описания термического крекинга тяжелых нефтяных остатков, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах Республики Беларусь.

Если допустить, что термодеструкция тяжелых нефтяных остатков с образованием летучих продуктов является результатом протекания неопределенного числа параллельных реакций первого порядка, т. е.  $g(\alpha) = 1 - \alpha$ , то интегральная форма уравнения (1), описывающая зависимость степени конверсии нефтяного сырья от времени термообработки, примет вид

$$1 - \alpha = \int_0^{\infty} \exp \left( -k_0 \int_0^{\tau} e^{-\frac{E}{RT}} d\tau \right) f(E) dE. \quad (2)$$

Таким образом, задачей кинетического анализа в настоящей работе являлась оценка параметров  $k_0$  и  $f(E)$  в уравнении (2) для процесса термокрекинга нефтяных остатков различного происхождения.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны тяжелые нефтяные остатки ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк): прямогонный вакуумный остаток (гудрон, Н.О.1), асфальт пропановой деасфальтизации гудрона (Н.О.2), а также остаток вакуумной перегонки крекинг-остатка процесса висбрекинга (Н.О.3). Состав и свойства указанных нефтепродуктов приведены в работе [9].

Кинетику термодеструкции объектов исследования изучали по данным термогравиметрии. Кривые потери массы (рис. 1), полученные при трех разных скоростях нагрева по методике, описанной в работе [9], использовали для оценки параметров уравнения (2) методом Миуры [10], без предварительного задания вида функции  $f(E)$ .

На рис. 2 приведены распределения значений энергии активации термодеструкции исследованных образцов. Как видно из графиков, они представляют собой непрерывные в диапазоне 25–250 кДж/моль функции, которые имеют полимодальный характер, отражающий химическую природу нефтяных остатков, т. е., по сути, характеризующий «фракционный» состав последних в зависимости от их реакционной способности. Так, исходя из вида функций, можно выделить несколько фракций, присущих каждому из нефтяных остатков и объединяющих молекулы или их фрагменты с близкой реакционной способностью. Например, все графики  $f(E)$  имеют максимум или перегиб в области 100–120 кДж/моль, соответствующий наиболее реакционноспособной фракции. Эта фракция подвергается термодеструкции в первую очередь и обеспечивает 30% конверсии прямогонного вакуумного остатка, 10% – асфальта, 20% – крекинг-остатка.

струкции в первую очередь и обеспечивает 30% конверсии прямогонного вакуумного остатка, 10% – асфальта, 20% – крекинг-остатка.

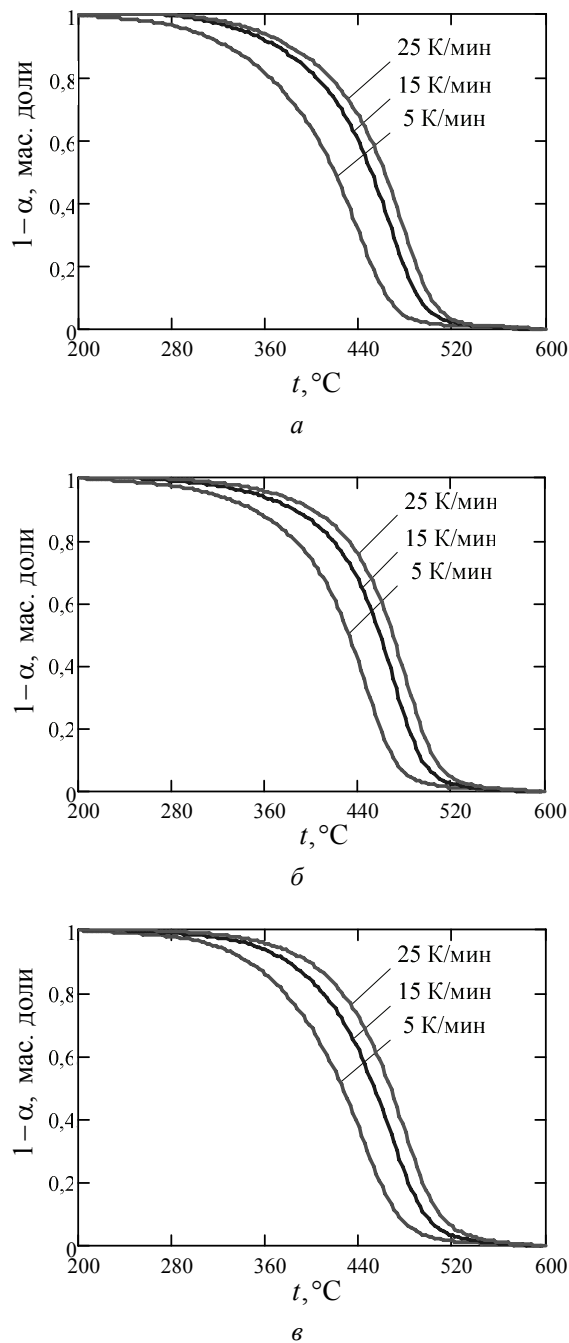


Рис. 1. Кривые потери массы нефтяными остатками при трех разных скоростях нагрева: а – Н.О.1; б – Н.О.2; в – Н.О.3

Превращение наименее реакционноспособной фракции нефтяных остатков характеризуется величинами энергии активации 180–220 кДж/моль, причем максимум их распределения тем сильнее сдвинут в сторону больших  $E$ , чем выше содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтяном остатке [9, табл.], а рассеяние относительно центра группирования тем меньше, чем выше содержание асфальтенов и чем более однородны они по своей



структуре (как, например, асфальтены крекинг-остатка). Термолиз этой фракции протекает в наиболее жестких условиях и, вероятно, связан с деградацией основных структурных фрагментов (ядер) асфальтенов и близких к ним по строению смолистых веществ. Подобные превращения обуславливают потерю до 30% массы гудрона, ~50% асфальта и крекинг-остатка висбрекинга.

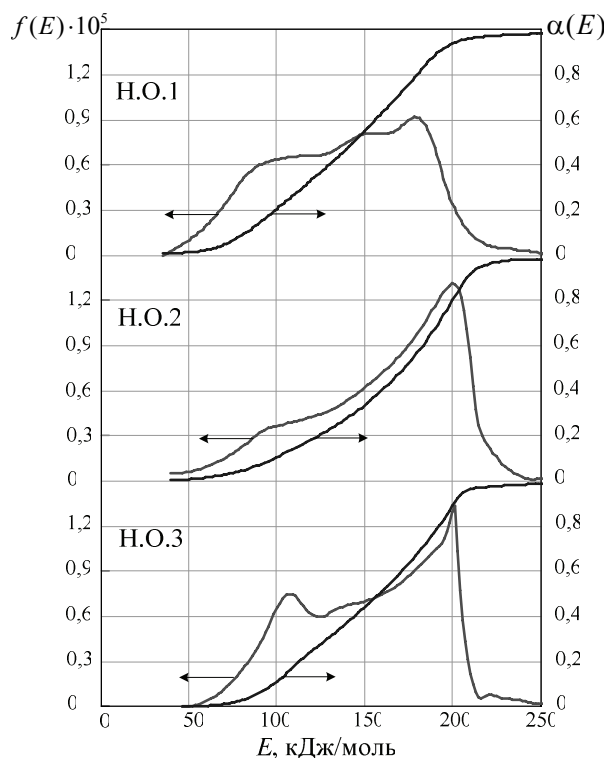


Рис. 2. Функции распределения значений энергии активации термодеструкции нефтяных остатков в дифференциальной ( $f(E)$ ) и интегральной ( $\alpha(E)$ ) формах

Остальное количество летучих продуктов образуется в результате реакций с энергиями активации 130–180 кДж/моль. Этому диапазону, вероятно, соответствует термопревращение углеводородной (масляной) части нефтяных остатков, а также смолистых веществ, приближенных к ним по своей структуре. Наиболее четко эта фракция выражена на функции распределения образца Н.О.1, характеризующегося наиболее высоким содержанием масляной фракции [9, табл.].

Частотный фактор  $k_0$  в уравнении (2) также не является константой, а демонстрирует достаточно сильную зависимость от величины энергии активации (рис. 3), причем эта зависимость с высокой точностью может быть аппроксимирована показательной функцией:

$$k_0 = ae^{bE}. \quad (3)$$

Значения параметров формулы (3) для исследованных нефтяных остатков представлены в таблице.

Таблица  
Значения параметров  $a$  и  $b$  в уравнении (3)

| Параметры            | Н.О.1   | Н.О.2   | Н.О.3   |
|----------------------|---------|---------|---------|
| $a, \text{мин}^{-1}$ | 10,53   | 23,51   | 46,77   |
| $b, \text{моль/кДж}$ | 0,13833 | 0,13618 | 0,13031 |

Увеличение  $k_0$  с ростом энергии активации известно в литературе как компенсационный эффект [11], его наличие связывают с изменением химического состава и реакционной способности материала в процессе термообработки.

Согласно теории переходного состояния [12, с. 128], предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса является функцией энтропии активации, которая для мономолекулярной реакции имеет следующий вид:

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} e^{1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{RT}}, \quad (4)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $h$  – постоянная Планка, Дж · с;  $\Delta S^\ddagger$  – изменение энтропии при образовании активированного комплекса (энтропия активации), Дж/(моль · К).

По уравнению (4) были рассчитаны значения энтропии активации термодеструкции нефтяных остатков в зависимости от степени конверсии (рис. 4). Как видно из представленных данных, при  $\alpha < 0,85$ – $0,95$  (в зависимости от природы образца) энтропия активации принимает отрицательные значения, что указывает на упорядочение или потерю степени свободы молекулами при образовании активированного комплекса. С ростом степени конверсии в указанном диапазоне абсолютная величина энтропии активации уменьшается.

Наблюдаемые закономерности в изменении энтропии активации можно объяснить следующим образом. На начальной стадии процесса термическое превращение нефтяных остатков происходит за счет реакций с низкой энергией активации и относительно большой отрицательной энтропией активации, обусловленной взаимодействием функциональных групп разных молекул либо разных структурных фрагментов больших молекул. Поэтому и наблюдаются небольшие значения  $k_0$  при низких значениях  $E$ . По мере разрушения слабых химических связей количество функциональных и мостиковых групп уменьшается, и первоначально «рыхлая» и подвижная молекулярная структура смолисто-асфальтеновых веществ становится плотной и жесткой. В результате энергия активации термодеструкции растет. Потеря функциональных групп приводит к ослаблению взаимодействий между молекулами и обуславливает квазимолекулярный характер реакций с небольшими, монотонно уменьшающимися отрицательными значениями энтропии активации. Как следствие, значения  $k_0$  увеличиваются с ростом энергии активации.



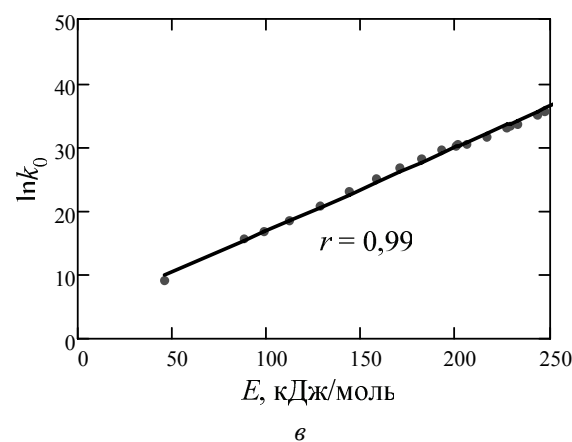
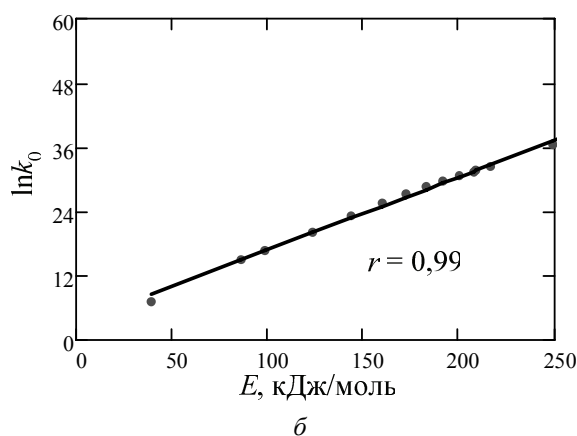
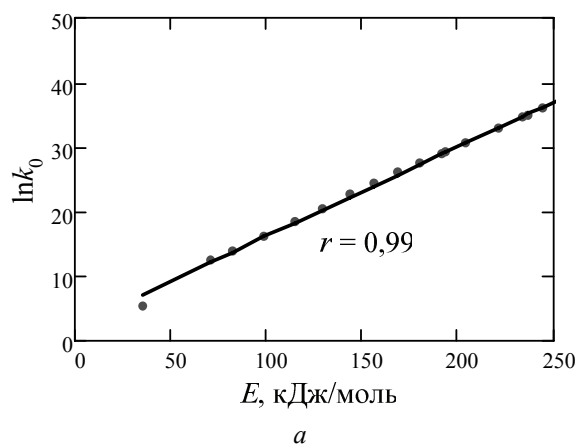


Рис. 3. Зависимость частотного фактора от энергии активации термодеструкции:  
а – Н.О.1; б – Н.О.2;  
в – Н.О.3

Для проверки адекватности полученных кинетических моделей были сопоставлены экспериментальные и расчетные кривые потери массы нефтяными остатками. Как видно из рис. 5, абсолютное среднее отклонение ( $\epsilon_{\text{ср}}$ ) не превышает 2 мас. %, что позволяет сделать вывод о достаточно высоком качестве аппроксимации.

**Закключение.** Кинетическая модель с распределенными значениями энергии активации достаточно точно отражает химическую природу тяжелых нефтяных остатков и их реакционную спо-

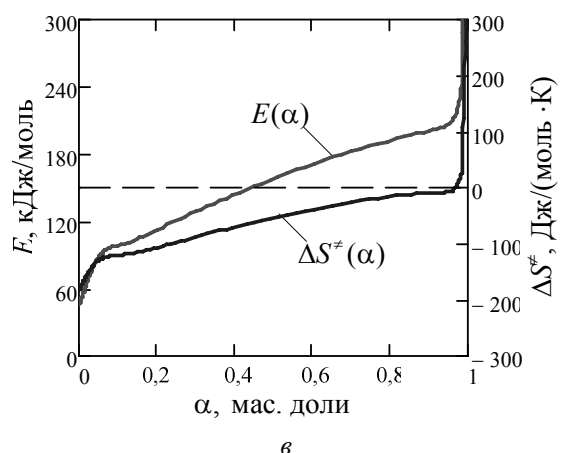
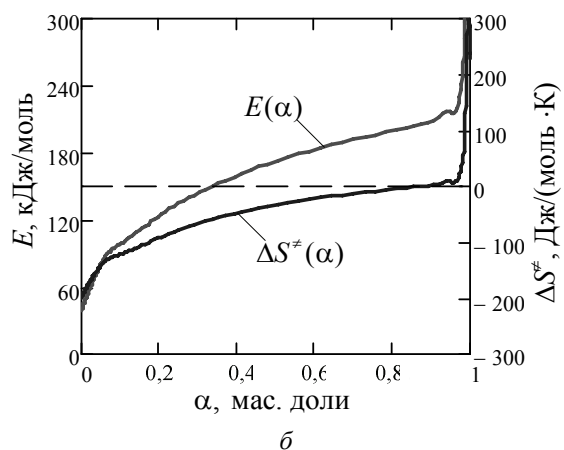
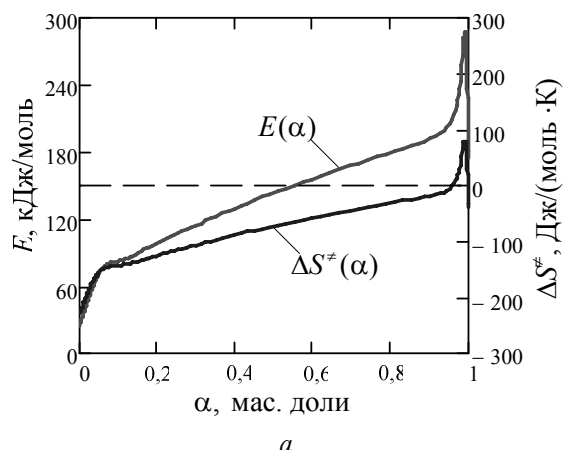


Рис. 4. Зависимости энергии активации и энтропии активации термодеструкции от степени конверсии нефтяного остатка:  
а – Н.О.1; б – Н.О.2; в – Н.О.3

собность при термоллизе. Параметры модели оцениваются достаточно просто на основании термогравиметрических исследований, методика и аппаратное оформление которых к настоящему времени достаточно хорошо разработаны и обеспечивают высокую воспроизводимость результатов измерений. Поэтому данная модель может быть использована для расчета термических процессов переработки тяжелого нефтяного сырья различного происхождения и состава, в частности, для определения времени, необходимого для

достижения требуемой степени конверсии, и оценки общего выхода продуктов крекинга.

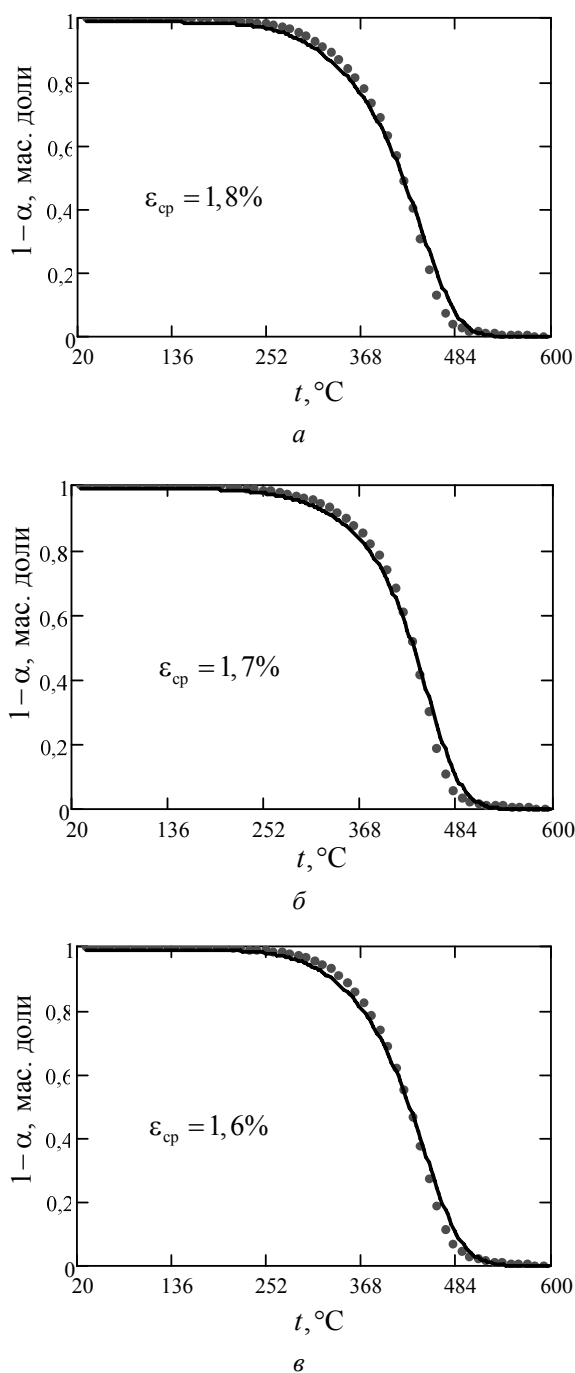


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по кинетической модели кривых потери массы для нефтяных остатков при скорости нагрева 5 К/мин: а – Н.О.1; б – Н.О.2; в – Н.О.3

При этом выход отдельных продуктов крекинга целесообразно представлять как функцию степени конверсии сырья с учетом реаль-

ной гидродинамической обстановки и теплового режима в реакторе. Параметры этой функции могут быть определены только на пилотной установке, представляющей собой физическую модель реального процесса, с последующим уточнением на полупромышленной и промышленной установках.

### Литература

1. Di Carlo, S. Composition and visbreakability of petroleum residues / S. Di Carlo, B. Janis // *Chem. Eng. Sci.* – 1992. – Vol. 47. – P. 2675–2682.
2. Visbreaking of an asphaltenic coal residue / A. M. Benito [et al.] // *Fuel.* – 1995. – Vol. 74. – P. 922–936.
3. Modeling for product distribution in thermal conversion of heavy oil / J. Xiao [et al.] // *Pet. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 20. – P. 605–614.
4. Thermal cracking of petroleum residues. 1. Kinetic analysis of the reaction / A. Del Bianco [et al.] // *Fuel.* – 1993. – Vol. 72. – P. 75–89.
5. Yasar, M. Asphaltene and resid pyrolysis: Effect of reaction environment on pathways and selectivities / M. Yasar, D. M. Trauth, M. Klien // *Energy Fuels.* – 2001. – Vol. 15. – P. 504–511.
6. Takatsuka, T. A practical model of thermal cracking of residual oil / T. Takatsuka, R. Kajiyama, H. Hashimoto // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1989. – Vol. 22. – P. 304–313.
7. Kinetic studies of low severity visbreaking / K. L. Kataria [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43. – P. 1373–1387.
8. Burnham, A. K. Global kinetic analysis of complex materials / A. K. Burnham, R. L. Braun // *Energy Fuels.* – 1999. – Vol. 13. – P. 1–19.
9. Юсевич, А. И. Термический анализ тяжелых нефтяных остатков ОАО «Нафтан» / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология.* – 2009. – Вып. XVII. – С. 46–49.
10. Miura, K. A simple method for estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model / K. Miura, T. Maki // *Energy Fuels.* – 1998. – Vol. 12. – P. 864–869.
11. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy / Xi-Gui Dong [et al.] // *Thermochimica Acta.* – 2005. – Vol. 427. – P. 149–153.
12. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб.: Химиздат, 2005. – 912 с.

Адель-Х-Рашид, магистрант; Шариф-С-Ашраф, магистрант;  
Е. И. Грушова, доцент; А. О. Шрубок, студент

### АКТИВИРОВАНИЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССАХ ПРЯМОЙ ПЕРЕГОНКИ

The influence of co-extragents on gasoline and kerosene petroleum fractions yields in distillation process and on maltenes yields in selective distillation residue solvent separation has been studied in this research. Co-extragents were obtained by the selective purification of oil fractions with the use of N-methylpyrrolidone (N-MP), N-MP + 5% of ethanol (or isopropyl alcohol, or  $\epsilon$ -caprolactam). Aromatized additives have been shown to influence the petroleum dispersed systems in the distillation process.

**Введение.** Актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является повышение глубины переработки нефти за счет интенсификации технологических процессов без значительных экономических затрат. Для решения этой задачи очень важно на установках атмосферно-вакуумной перегонки увеличить отбор дистиллятов и получить нефтяные остатки с заданными структурно-механическими свойствами. Анализ литературных данных по данному вопросу показывает, что интенсификация процессов первичной переработки нефти (атмосферной перегонки нефти, вакуумной перегонки нефти) может осуществляться с учетом современных представлений о нефтяных дисперсных системах (НДС) [1, 2]. А именно, при определенных условиях нефти и нефтяные остатки могут представлять собой свободно- или связаннодисперсные системы, свойства которых можно регулировать с помощью внешнего воздействия (температура, давление, добавки веществ различной природы и т. д.) [3–6]. По-видимому, наиболее доступным с точки зрения капитальных затрат является способ разрушения структуры связаннодисперсной нефтяной системы с помощью малых количеств активирующих добавок различной природы.

Считают, что при введении добавок нефтяные остатки из связаннодисперсного переводятся в свободнодисперсное состояние с меньшим объемом дисперсной фазы. Под действием добавок происходит интенсивное переформирование дисперсной фазы – сложных структурных единиц (ССЕ), где преимущественно при-

сутствуют высокомолекулярные соединения – асфальтены и тяжелые смолы.

Установлено, что ароматические добавки (например, экстракт селективной очистки масел), вводимые в нефть в количестве 1,0–1,5 мас. %, позволяют увеличить отбор дистиллятных фракций (на 3% и более) при одновременном улучшении их качества и при неизменных параметрах перегонки нефти и мазута.

**Основная часть.** Цель данной работы состояла в том, чтобы исследовать влияние качества экстракта селективной очистки масел на процессы первичной переработки нефти – на перегонку при атмосферном давлении и под вакуумом.

В качестве экстрактов селективной очистки масел использовали соответствующие продукты, получаемые при селективной очистке масел (фракция при 350–420°C) N-метилпирролидоном (N-МП) и N-метилпирролидоном, содержащим малые добавки (5% соэкстрагентов различной химической природы – этиловый спирт, изопропиловый спирт,  $\epsilon$ -капролактam). В табл. 1 представлены показатели преломления исследуемых ароматических добавок.

Поскольку показатель преломления углеводородных фракций является аддитивной величиной, т. е. зависит от вклада каждой группы углеводородов, входящей в состав исследуемой фракции, то можно сказать, что среди испытуемых образцов наиболее ароматизированным является экстракт селективной очистки масляной фракции N-МП, содержащим 5 мас. % этилового спирта.

Таблица 1

#### Характеристика ароматических добавок

| Ароматическая добавка                                                                            | Показатель преломления экстракта $n_D^{50}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном (Э-1)                                     | 1,5249                                      |
| Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном, содержащим этанол (Э-2)                  | 1,5258                                      |
| Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном, содержащим изопропиловый спирт (Э-3)     | 1,5251                                      |
| Экстракт селективной очистки масел N-метилпирролидоном, содержащим $\epsilon$ -капролактam (Э-4) | 1,5252                                      |

На первом этапе исследовалось влияние ароматических добавок на выход дистиллятов при атмосферной перегонке нефти, перерабатываемой в ОАО «Нафтан» (г. Новополюцк). Испытания проводились по известной методике [7] с оценкой выхода бензиновой и керосиновой фракций, выкипающих соответственно в интервалах н.к. – 180°C и 180–250°C, в зависимости от содержания добавки экстракта селективной очистки масляных фракций в нефти. Качество дистиллятов оценивали по показателю преломления  $n_D^{20}$ , а для остатков атмосферной разгонки определяли коэффициент коксообразующей способности АК, который рассчитывали по разности удельных коэффициентов поглощения бензольных растворов испытуемых образцов при 400 и 435 нм [8]. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Согласно данным, представленным в табл. 2, экстракты селективной очистки масел Э-1, Э-2 и частично Э-3 при добавлении в нефть позволяют повысить выход дистиллятов I и II. При этом изменяется их состав, а также состав остатков от разгонки нефти. Добавка в нефть экстракта Э-4 ухудшает отбор дистиллята I, но повышает выход дистиллята II.

Полученные результаты подтверждают механизм воздействия добавок на процесс перегонки, предложенный в работах [1–3, 5] и заключающийся в регулировании размеров ССЕ. А именно, при высоких значениях температур процесса перегонки ароматические добавки изменяют растворяющую силу дисперсионной среды и, следовательно, размеры ССЕ. При введении ароматической добавки происходит диспергирование агрегатов асфальтенов с полициклическими ароматическими соединениями и из состава ССЕ высвобождаются и переходят в раствор захваченные желательные для перегонки уг-

леводороды. Одновременно наблюдается интенсивное переформирование ССЕ. Молекулы асфальтосмолистых веществ преимущественно реагируют с углеводородами ароматической добавки, в результате чего ослабляются силы их взаимодействия со среднемолекулярными углеводородами, входящими в состав газойлевых фракций остатка.

Необходимо отметить, что лучшие результаты достигаются при использовании экстракта Э-3, полученного с помощью избирательного растворителя N-МП + этанол.

На втором этапе исследования необходимо было оценить влияние добавок на отбор дистиллятов при вакуумной перегонке нефтяного остатка атмосферной перегонки нефти. Однако, согласно [3], чем дольше сырье находится в зоне повышенных температур (350°C и выше), тем более прочными становятся связи в ассоциатах высокомолекулярных соединений и тем меньше возможность эффективного воздействия на них и, следовательно, на результат перегонки.

Нами в данной работе для оценки влияния добавок на выход газойля был использован метод ступенчато-экстракционного фракционирования [9], состоящий в выделении из остаточного нефтепродукта мальтенов (масло + легкие смолы) с помощью растворителей – гептана и бензола. Результаты испытаний представлены на рисунке.

Согласно графическим данным, ароматические добавки, вводимые в нефть, позволяют повысить выход мальтенов, которые представляют собой смесь масел и нейтральных смол. Это говорит о том, что ароматические компоненты добавок эффективно разрыхляют ССЕ. При этом лучшие результаты достигаются при введении в нефть экстракта, полученного при экстракции масляной фракции N-метилпирролином, содержащим этанол.

Таблица 2

Показатели атмосферной перегонки нефти

| Ароматическая добавка | Выход, мас. %            |                        |         | $n_D^{20}$ |        | АК    |
|-----------------------|--------------------------|------------------------|---------|------------|--------|-------|
|                       | фракция н.к. – 180°C (I) | фракция 180–250°C (II) | остаток | I          | II     |       |
| –                     | 12,60                    | 11,85                  | 75,55   | 1,4119     | 1,4410 | 0,355 |
| 0,5 мас. % Э-1        | 13,10                    | 11,44                  | 75,46   | 1,4145     | 1,4438 | 0,172 |
| 1,5 мас. % Э-1        | 14,70                    | 13,65                  | 71,65   | 1,4068     | 1,4418 | 0,104 |
| 3 мас. % Э-1          | 15,92                    | 14,78                  | 69,30   | 1,4152     | 1,4458 | 0,164 |
| 0,5 мас. % Э-2        | 13,84                    | 12,56                  | 73,60   | 1,4142     | 1,4422 | 0,139 |
| 1,5 мас. % Э-2        | 16,39                    | 14,16                  | 69,45   | 1,4241     | 1,4538 | 0,195 |
| 3 мас. % Э-2          | 16,18                    | 16,50                  | 67,40   | 1,4222     | 1,4555 | 0,203 |
| 1,5 мас. % Э-3        | 12,58                    | 15,00                  | 72,42   | 1,4041     | 1,4381 | 0,168 |
| 3 мас. % Э-3          | 8,51                     | 11,90                  | 79,59   | 1,4050     | 1,4351 | 0,167 |
| 5 мас. % Э-3          | 9,05                     | 11,11                  | 79,84   | 1,4033     | 1,4482 | 0,177 |
| 1,5 мас. % Э-4        | 10,02                    | 12,48                  | 77,49   | 1,4049     | 1,4383 | 0,180 |
| 3 мас. % Э-4          | 10,02                    | 13,40                  | 76,56   | 1,4031     | 1,4398 | 0,177 |
| 5 мас. % Э-4          | 10,25                    | 13,72                  | 76,03   | 1,4082     | 1,4671 | 0,147 |
| 7 мас. % Э-4          | 9,38                     | 15,22                  | 75,40   | 1,4049     | 1,4398 | 0,182 |

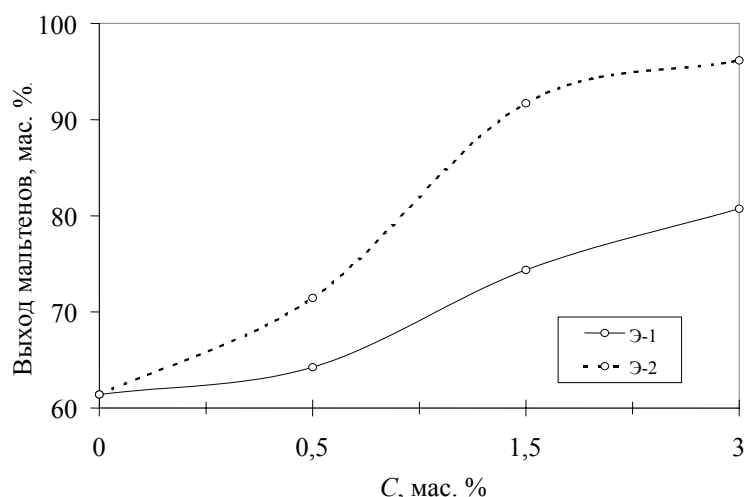


Рисунок. Зависимость выхода мальтенов от содержания активирующей добавки в нефти

**Заключение.** В результате комплексного исследования атмосферной перегонки нефти в присутствии активирующих добавок и разделения остатка от перегонки с помощью ступенчато-экстракционного фракционирования выявлено, что качество экстракта селективной очистки масляных фракций влияет на результаты перегонки. А именно, чем селективнее выделены полиароматические и смолисто-асфальтеновые компоненты из масляной фракции нефти, т. е. чем «концентрированней» экстракт, тем эффективнее будет влиять активирующая добавка на глубину перегонки нефти и нефтяных остатков.

#### Литература

1. Сюняев, З. И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки / З. И. Сюняев. — М.: МИНХ и ГП, 1979. — 93 с.
2. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
3. Метод вакуумной перегонки нефтяных дисперсных систем в присутствии ароматических добавок / О. Ф. Глаголева [и др.] // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. — 1982. — № 1. — С. 49–52.
4. Мартиросов, В. Р. Влияние добавок на процесс прямой перегонки нефти и нефтяных остатков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / В. Р. Мартиросов; Уфимский нефтяной институт. — Уфа, 1983. — 25 с.
5. Сюняев, З. И. Перегонка нефтяных остатков в присутствии ароматических концентратов / З. И. Сюняев, В. Р. Мартиросов, В. Н. Туманян // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1982. — № 4. — С. 3–5.
6. Володина, Ю. А. Варианты углубления переработки нефти с помощью физико-химических воздействий / Ю. А. Володина. — М.: РГУ, 1999. — 161 с.
7. Мановян, А. К. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей / А. К. Мановян, Д. А. Хечатурова, В. В. Лозин. — М.: Химия, 1984. — 240 с.
8. Использование электронных спектров поглощения для прогнозирования выхода нефтяного кокса замедленного коксования / З. Ф. Кузьмина [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1978. — № 2. — С. 9–10.
9. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям / И. И. Дияров [и др.]. — Л.: Химия, 1990. — С. 214–216.

Е. И. Грушова, доцент; А. О. Шруббок, студент; А. И. Юсевич, доцент

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

The specific geometric surface and the average surface diameter of the dark particles of dispersed phase of the different petroleum systems have been determined by the optical density measurements. The influence of the dilution degree of atmospheric residue by toluene on dispersion degree and the concentration of the dispersed phase particles has been investigated. The correlation between the dilution coefficient and the average surface diameter of the atmospheric residue dispersed phase particles has been determined.

**Введение.** Согласно гипотезе, выдвинутой З. И. Сяняевым [1, 2] и подтвержденной исследованиями Ф. Г. Унгера и его сотрудников [3, 4], нефть и нефтепродукты представляют собой дисперсные системы, а не молекулярные растворы. При этом дисперсная система состоит из дисперсных частиц, окруженных дисперсионной средой [5]. Дисперсные частицы в свою очередь состоят из ядер, образованных, как правило, из молекул асфальтенов с высоким значением соотношения С : Н и сольватных оболочек из смолистых веществ и полициклических ароматических соединений.

Одной из важнейших характеристик нефтяных дисперсных систем является устойчивость, так как от нее зависит способность системы сопротивляться внутренним процессам межчастичного взаимодействия, которые могут привести к изменениям размеров частиц дисперсной фазы, и сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме [6]. Поэтому радиус частиц дисперсной фазы не может достигать каких угодно размеров, так как из-за различия в плотностях фазы и среды может начаться процесс расслоения. Однако, согласно [4, 6], размеры дисперсных частиц могут изменяться при воздействии внешних факторов (при температурных колебаниях, под действием сдвиговых деформаций среды, под действием добавок различных веществ и т. д.). Однако поскольку структура нефтяных дисперсных систем определяет их физические и эксплуатационные свойства (низкотемпературные, вязкостно-температурные, агрегативную устойчивость и т. д.), имеется возможность регулировать свойства таких систем за счет изменения природы соединений, входящих в состав дисперсной фазы, и размеров частиц дисперсной фазы. Следовательно, не меняя технологического оформления процессов, можно повлиять на выход и качество целевых продуктов.

Например, в ряде работ [7–10] было показано, что при переводе частиц дисперсной фазы из связаннодисперсного в свободнодисперсное состояние и ингибировании их добавками ароматической природы можно увеличить отбор дистиллятных нефтепродуктов с улучшенными свойствами.

Поскольку сведения о структуре нефтяных дисперсных систем необходимы при разработке методов совершенствования известных процессов переработки нефти и рационального применения

нефтепродуктов, то в данной работе были исследованы структурные параметры темных частиц дисперсной фазы нефти и ряда нефтепродуктов.

**Основная часть.** Для определения размеров частиц дисперсной фазы использовали фотозлектроколориметрический метод, основанный на измерении оптической плотности исследуемого образца нефти или нефтепродукта при определенной длине волны проходящего света [11]. Однако для таких сложных дисперсных систем, как нефтяные, речь идет о средних размерах частиц дисперсной фазы [12].

Измерение оптической плотности нефти и нефтепродуктов проводили на приборе КФК-3 при длинах волн света 530 и 680 нм. Для получения тонкого прозрачного слоя образцы нефтепродуктов с высокой температурой застывания разбавляли толуолом в соотношении 1 : 1. Для этого, согласно [11], на предметное стекло, подогретое до температуры 40–70°C, наносили одну каплю предварительно нагретого до температуры 50–70°C исследуемого образца. Затем второе предметное стекло клали на образец, стекла плотно прижимали, не допуская их сдвига относительно друг друга. Измерение одного образца на одних и тех же длинах волн выполняли не менее трех раз с целью получения сходимых результатов. Все операции, включая измерение оптической плотности, проводили не более 3 мин, чтобы избежать коалесценции частиц дисперсной фазы под воздействием прижимающих плоскостей [11].

Для определения среднего диаметра частиц сначала рассчитывали удельную межфазную поверхность  $S$ , м<sup>2</sup>/г, частиц по следующей формуле [11, 12]:

$$S = 8,08 \cdot 10^3 b,$$

$$b = \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

где  $D_1, D_2$  – оптические плотности при разных длинах волн;  $\lambda_1, \lambda_2$  – длины волн, нм.

Считая частицы дисперсной фазы сферическими, вычисляли их средний поверхностный диаметр  $d_n$ , м:

$$d_n = \frac{6000}{\rho S},$$

где  $\rho$  – плотность частиц дисперсной фазы, принятая равной 1120 кг/м<sup>3</sup> [11].

В табл. 1 приведены результаты определения размеров частиц в исследуемых образцах.

Как видно из табл. 1, наибольший средний поверхностный диаметр имеют частицы дисперсной фазы битума, а наименьшей – частицы дисперсной фазы нефти.

Для измерения минимальных размеров сложных структурных единиц, т. е. частиц асфальтенов вместе с сольватным слоем, осуществляли последовательное увеличение коэффициента разбавления для образца мазута. При этом измеряли массы смешиваемых компонентов и для каждого разбавления рассчитывали поверхностный диаметр частиц. Результаты исследований представлены в табл. 2.

По итогам измерений была построена зависимость диаметра частиц от коэффициента разбавления, которая представлена на рисунке. Как видно, полученная зависимость проходит через минимум и минимальный диаметр сложной структурной единицы не превышает 135 нм.

Для определения численной концентрации частиц дисперсной фазы рассчитывали толщину слоя  $l$ , см, образца между стеклами с учетом коэффициента разбавления  $k$  [11]:

$$l = \frac{G - G_0}{\rho F (k + 1)},$$

где  $G$ ,  $G_0$  – масса двух стекол соответственно с прослойкой образца и без него, г;  $\rho$  – плотность образца с учетом разбавления, г/см<sup>3</sup>;  $F$  – площадь поверхности стекол, см<sup>2</sup>.

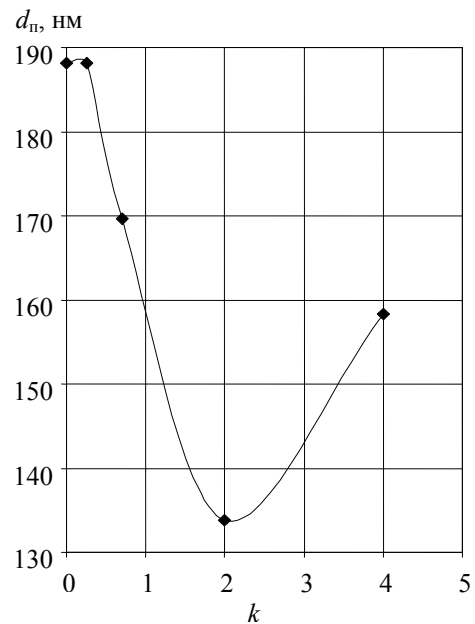


Рисунок. Зависимость среднего диаметра частиц  $d_n$  от коэффициента разбавления  $k$

Согласно данным, представленным в табл. 2, по-видимому, с ростом коэффициента разбавления происходит изменение сольватной оболочки частиц дисперсной фазы как за счет уменьшения их среднего поверхностного диаметра и увеличения удельной геометрической поверхности частиц, так и за счет распада ядра частиц дисперсной фазы.

Таблица 1

Размеры частиц нефтепродуктов

| Образец                                                      | Оптическая плотность |        | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Поверхностный диаметр частиц, нм |
|--------------------------------------------------------------|----------------------|--------|-----------------------------------------|----------------------------------|
|                                                              | 530 нм               | 680 нм |                                         |                                  |
| Нефть обессоленная и обезвоженная                            | 0,228                | 0,051  | 35,03                                   | 152,9                            |
| Асфальт, разбавленный толуолом в соотношении 1 : 1           | 1,475                | 0,433  | 28,67                                   | 186,8                            |
| Сырье висбрекинга, разбавленное толуолом в соотношении 1 : 1 | 1,306                | 0,306  | 33,95                                   | 157,8                            |
| Битум, разбавленный толуолом в соотношении 1 : 1             | 3,06                 | 1,036  | 25,34                                   | 211,4                            |
| Гудрон, разбавленный толуолом в соотношении 1 : 1            | 0,16                 | 0,05   | 27,21                                   | 196,9                            |
| Мазут                                                        | 1,239                | 0,367  | 28,46                                   | 188,2                            |

Таблица 2

Результаты исследования минимального размера частиц дисперсной фазы

| Показатель                                                          | Коэффициент разбавления мазута толуолом $k$ |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                                     | 0,25                                        | 0,7   | 2     | 4     |
| Оптическая плотность $D$ :                                          |                                             |       |       |       |
| – при 530 нм                                                        | 1,016                                       | 0,671 | 0,072 | 0,034 |
| – при 680 нм                                                        | 0,301                                       | 0,174 | 0,013 | 0,008 |
| Плотность слоя между стеклами $\rho$ , г/см <sup>3</sup>            | 0,91                                        | 0,90  | 0,88  | 0,88  |
| Толщина слоя между стеклами $l \cdot 10^3$ , см                     | 3,327                                       | 2,806 | 0,598 | 0,661 |
| Удельная геометрическая поверхность частиц $S$ , м <sup>2</sup> /г  | 28,46                                       | 31,58 | 40,04 | 33,85 |
| Средний поверхностный диаметр частиц $d_n$ , нм                     | 188,2                                       | 169,7 | 133,8 | 158,3 |
| Численная концентрация частиц $c \cdot 10^{-12}$ , см <sup>-3</sup> | 4,31                                        | 6,21  | 17,01 | 9,73  |

**Заключение.** Представленный метод исследования позволяет оценить влияние внешних воздействий и, в частности, растворителя, близкого по природе к компонентам сольватной оболочки частиц дисперсной фазы, на состояние дисперсной фазы нефтепродуктов и, соответственно, качество нефтепродуктов в условиях производства и применения.

### Литература

1. Сюняев, З. И. Нефтяной углерод / З. И. Сюняев. – М.: Химия, 1980. – 270 с.
2. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
3. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф. Г. Унгер, Н. Г. Андреева. – Новосибирск: Наука: РАН, 1995. – 185 с.
4. Гиниятуллин, В. М. К вопросам о механизме изменения вязкости нефтяных дисперсных систем / В. М. Гиниятуллин, Э. Г. Теляшев, С. Ф. Урманчиев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 3. – С. 18–20.
5. 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.
6. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б. П. Туманян. – М.: ООО «ТУМО ГРУПП»: Изд-во «Техника», 2000. – 336 с.
7. Агрегативная устойчивость тяжелого дистиллятного сырья в присутствии активирующих добавок / Р. Г. Абдульманов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 1. – С. 28–29.
8. Новый метод интенсификации перегонки нефтяных остатков / З. И. Сюняев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1981. – № 10. – С. 3–5.
9. Сюняев, З. И. Перегонка нефтяных остатков в присутствии ароматических концентратов / З. И. Сюняев, В. Р. Мартиросов, Б. П. Туманян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – № 4. – С. 3–5.
10. Усейнов, А. И. Экспресс-метод вакуумной перегонки мазута в присутствии добавок // А. И. Усейнов, И. И. Стологанов, А. П. Сидоренко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – № 10. – С. 10–11.
11. Гилязетдинов, Л. П. Определение параметров темных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах / Л. П. Гилязетдинов, М. Аль-Джомма // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27–29.
12. Глаголева, О. Ф. Определение параметров частиц дисперсной фазы в нефтяных системах колориметрическим методом / О. Ф. Глаголева. – М.: ГАНГ, 1996. – 14 с.



Е. И. Грушова, доцент; М. В. Рафальская, студент; А. И. Юсевич, доцент

## УТИЛИЗАЦИЯ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ: АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

Principal approaches to utilization of asphaltic-resinous-paraffin deposits, which formed during crude and residual oil production, transportation and storing, have been analysed. It has been shown that the paraffin hydrocarbons could be recovered from the deposits and used as raw material for paraffin-wax protective compositions production. It has been ascertained that extraction with N-methylpyrrolidone comprising  $\epsilon$ -caprolactam or isopropyl alcohol is the most expedient for the paraffin recovery.

**Введение.** В процессе эксплуатации нефтедобывающих скважин при понижении давления, сопровождающегося разгазированием нефти, происходит резкое уменьшение растворимости в ней парафинов, асфальтенов и смолистых веществ, что ведет к осаждению их на поверхности добывающего оборудования [1]. При перекачке, хранении нефти на внутренних стенках резервуаров, труб также могут образовываться асфальто-смолисто-парафиновые отложения (АСПО). Поэтому периодически, в среднем один раз в год – полтора года, приходится чистить забитые шламом технологическое оборудование, трубы, резервуары.

Неоднородность составов АСПО на местах их формирования, а также влияние на процесс их образования многочисленных факторов (температура, контактирование с поверхностью труб или резервуаров) обусловили разработку для борьбы с этими отложениями множества разнообразных способов: механических, термических, физических, химических, микробиологических [1–8]. Однако все эти методы неэкономичны и не достаточно эффективны. Более того, при их реализации из труб выпаривается на землю от нескольких сотен до десятков тысяч килограммов шламов [9]. После очистки оборудования отложения выбрасываются в ямы и уничтожаются путем сжигания или захораниваются, так как хранение горючего материала на территории добывающих или перерабатывающих производств создает пожарную опасность.

Анализ состава АСПО, представленного в различных источниках информации [1, 9, 10], а также отложений, отобранных на отечественных предприятиях ПО «Нефтебурсервис», НГДУ «Речицанефть», показал, что АСПО могут содержать до 40 мас. % механических примесей, от 12 до 80 мас. % парафиновых углеводородов с температурой плавления 65–87°C, до 12 мас. % смолистых соединений и 42 мас. % асфальтенов, а также до 19 мас. % воды.

Значительное содержание в отходах нефтедобычи высокомолекулярных твердых парафинов, которые можно использовать в качестве компонентов смазок, защитных восков и т. д., обуславливает необходимость изыскания эффективных способов применения АСПО в качестве вторичных сырьевых ресурсов.

На данный момент АСПО в основном применяют для получения органоминерального гидроизоляционного материала в производстве мастик и консервационных смазок, в технологии брикетирования угля [10–12].

Однако если из АСПО выделить парафиную массу, то это позволит расширить сферу использования АСПО, например, за счет производства парафино-восковых составов.

В связи с вышеизложенным цель данной работы состояла в оценке эффективности выделения из АСПО парафиновой массы с помощью растворителей.

**Основная часть.** Объектом исследования служили АСПО, отобранные на нефтепроводе «Дружба». Выделение парафиновой массы осуществляли методом экстракции из АСПО, предварительно обезвоженных путем выпаривания при температуре 200°C в течение 4 ч. Принципиальная схема разделения АСПО представлена на рис. 1.

В качестве растворителя на первой стадии разделения использовали N-метилпирролидон, а также N-метилпирролидон, содержащий 5 мас. % изопропилового спирта или  $\epsilon$ -капролактама. Результаты разделения АСПО показаны на рис. 2.

Согласно данным, представленным на рис. 2, выход парафиновой массы возрастает при введении в N-метилпирролидон малых доз соэкстрагентов. При этом лучший результат (выход увеличивается на 3 мас. %) достигается при использовании в качестве соэкстрагента изопропилового спирта.

Температура плавления парафиновой массы в зависимости от состава экстрагента может изменяться в интервале от 66,2 до 69,5°C, что может быть применено при получении парафинсодержащих составов с определенными свойствами.

Показатель преломления парафиновой массы, полученной при разделении АСПО N-метилпирролидоном, содержащим соэкстрагент, ниже, чем при разделении N-метилпирролидоном без соэкстрагента. А для показателя преломления экстрактов наблюдается обратная зависимость. Это свидетельствует о том, что присутствие в N-метилпирролидоне изопропилового спирта или капролактама улучшает селективность разделения.

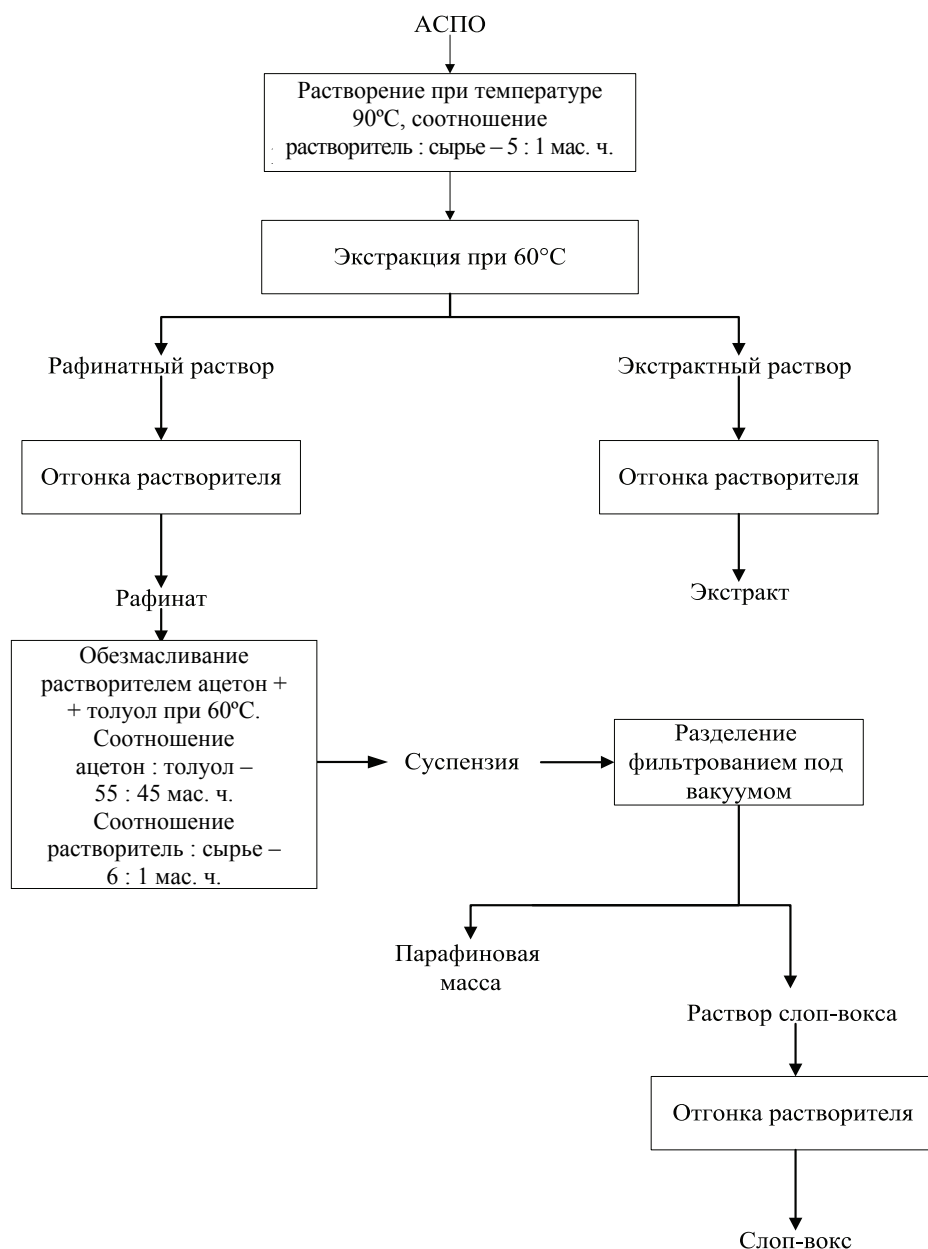


Рис. 1. Схема разделения асфальто-смолисто-парафиновых отложений

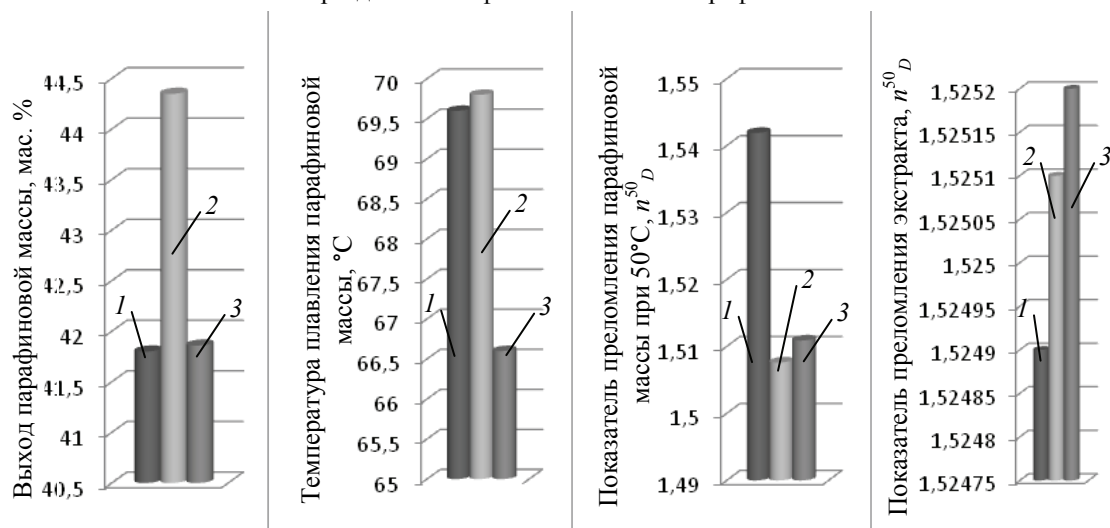


Рис. 2. Показатели разделения асфальто-смолисто-парафиновых отложений:  
 1 – растворитель N-метилпирролидон; 2 – растворитель N-метилпирролидон + 5 мас. % изопропилового спирта; 3 – растворитель N-метилпирролидон + 5 мас. % ε-капролактама

**Заклучение.** Введение малых добавок  $\epsilon$ -капролактама и изопропилового спирта в N-метилпирролидон улучшает селективные и изменяет растворяющие свойства экстрагента. При этом величина достигаемого эффекта зависит от химической природы со-экстрагента.

### Литература

1. Иванова, И. К. Углеводородные растворители на основе гексана для удаления органических отложений нефти Иреляхского месторождения / И. К. Иванова, Е. Ю. Шиц // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: [http://www.ogbus.ru/authors/ivanova/ivanova\\_2.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/ivanova/ivanova_2.pdf). – Дата доступа: 06.12.2008.
2. Мазепа, Б. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиновых отложений / Б. Мазепа. – М.: Наука, 1966. – 211 с.
3. Бабалян, Г. Борьба с отложениями парафина / Г. Бабалян. – М.: Наука, 1972. – 325 с.
4. Мамедов, Т. М. Добыча нефти с применением углеводородных растворителей / Т. М. Мамедов. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
5. Химические реагенты в добыче и транспорте нефти: справочник / Д. Л. Рахманинов [и др.]. – М.: Химия, 1987. – 144 с.
6. Состав для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений: пат. 2320695 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C09K 8/524 / А. Г. Перекупка, Т. В. Пензева; заявитель и патентообладатель ОАО «Гипротюменнефтегаз». – № 2006119071/03; заявл. 31.05.06; опубл. 27.03.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 9. – С. 6.
7. О природе образования и растворения асфальто-смоло-парафиновых отложений / С. И. Писарева [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 6. – С. 38–41.
8. Состав для удаления асфальтеносмоло-парафиновых отложений и гидрофобизации призабойной зоны пласта: пат. 2307860 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C09K 8/524 / В. А. Волков, В. Г. Белякова, А. Н. Турапин; заявитель и патентообладатель В. А. Волков, В. Г. Белякова, А. Н. Турапин. – № 2005128404/03; заявл. 12.09.05; опубл. 20.03.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 28. – С. 12.
9. Мухамедьянова, А. Х. Исследование возможности использования парафиновых отложений в качестве сырья парафино-восковой композиции / А. Х. Мухамедьянова, Р. Г. Нигматуллин, Р. Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – № 10. – С. 21–22.
10. Состав для консервации металлических изделий, преимущественно нефтепромыслового оборудования, при межоперационном хранении и перевозке: пат. 2255102 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C09D 195/00, C09D 5/20 / Т. А. Сюр, В. В. Семенов, А. В. Каторгина; заявитель и патентообладатель ООО «ПермНИПИнефть». – № 2004107196/04; заявл. 10.03.04; опубл. 27.06.05 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 18. – С. 9.
11. Ручкина, О. И. Ресурсосберегающие технологии безопасной утилизации твердых отходов нефтедобычи / О. И. Ручкина, А. Г. Мелехин // Пермский государственный технический университет [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://sibirinvest.ru/doc/section41.pdf>. – Дата доступа: 06.12.2008.
12. Гидроизоляционное покрытие: пат. 2301206 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C04B 26/26 / Я. И. Вайсман, В. Н. Коротаев, Т. В. Воронкова, Д. С. Белозеров; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский государственный технический университет». – № 2005137675/03; заявл. 02.12.05; опубл. 20.06.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 17. – С. 5.

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;  
Э. Т. Крутько, профессор; Н. П. Побединская, инженер

## РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

The purpose of the paper was the comparative analyses of the scientific and technical literature data about different kind of paint and varnish materials for creating of high-quality coverings with improved physic-mechanical, adhesive and protective properties to presented. A few a modern directions for the improvement of the properties of paint and varnish materials are briefly described. The main principles of paints production are presented. It has been shown that depend on the qualitative and qualitative contents of additives of chemical compound will be possible to influence on the operation properties of nem products. It has been determined that organic solvent may help to solve the problem to improve-ment protective properties of paint and varnish coverings.

**Введение.** Лакокрасочные материалы (ЛКМ) – один из немногих видов продукции химической промышленности, который широко используется во всех отраслях народного хозяйства Республики Беларусь и в быту. Белорусский рынок ЛКМ в последние годы характеризуется стабильным приростом объема продаж, расширением производства на действующих предприятиях и появлением новых производителей. В настоящее время в нашей стране зарегистрировано свыше 150 производителей лакокрасочной продукции, функционирующих во всех регионах Республики Беларусь [1].

**Основная часть.** Экономическая выгода производства и потребления ЛКМ очевидна. Покрытия на их основе не только придают декоративный вид изделиям, но и выполняют защитные функции различных поверхностей, предохраняя их от коррозии, разрушения в результате атмосферных, механических и других факторов.

Наиболее безопасными для окружающей среды являются водоразбавляемые, порошковые материалы и краски с высоким сухим остатком. Мировое производство этих ЛКМ, представленное на рис. 1 и 2, постоянно возрастает начиная с середины 1970-х гг.

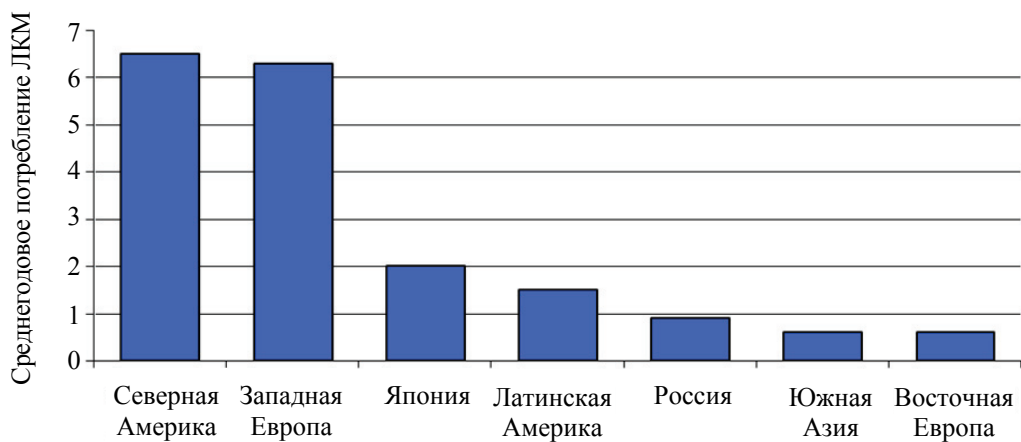


Рис. 1. Среднегодовое потребление ЛКМ по регионам мира в 1998–2008 гг.

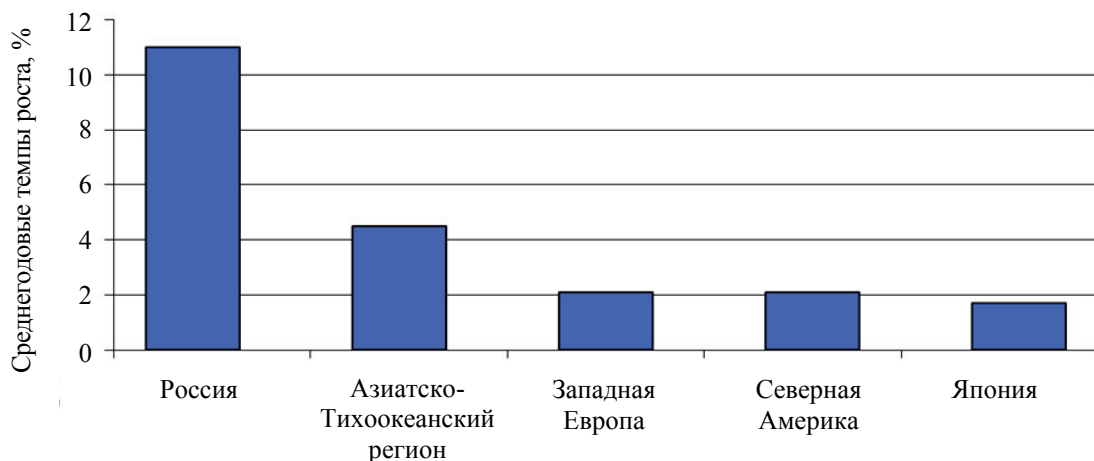


Рис. 2. Среднегодовые темпы роста потребления ЛКМ в 1998–2008 гг. по регионам мира



Рис. 3. Производство безопасных для окружающей среды материалов в Европе

Незаменимы в производстве различных ЛКМ пленкообразователи. В настоящее время наиболее широко применяются синтетические пленкообразователи, такие как алкидные, виниловые, акриловые, полиуретановые, эпоксидные, полиэфиры насыщенные, полиэфиры ненасыщенные, аминные, фенольные и др. По оценкам экспертов, спрос на синтетические смолы в Европе и на Ближнем Востоке постоянно растет и в 2007 г. составил 2,5 млн. т по сравнению с 2,27 млн. т в 2002 г.

Причем наиболее быстрыми темпами развивается производство ЛКМ на основе акриловых, полиуретановых и эпоксидных смол по сравнению с алкидными, которые в настоящее время в Европе выпускаются в больших количествах, чем все остальные (рис. 3).

Преимуществами этих материалов являются эластичность получаемых покрытий и безвредность для окружающей среды.

Акриловые смолы могут быть использованы при производстве ЛКМ в Республике Беларусь по различным технологиям: входить в состав органорастворимых композиций, водно-дисперсионных ЛКМ, красок с высоким содержанием нелетучих веществ и порошковых ЛКМ.

Весьма перспективны в качестве пленкообразователей полиуретаны, поскольку не имеют конкурентов при производстве широкого ассортимента ЛКМ. Полиуретановые покрытия характеризуются отличными эксплуатационными свойствами [2]. Схема их получения приведена на рис. 4.

ЛКМ на основе эпоксидных смол отличаются высокими адгезионными характеристиками.

Алкидные смолы в отличие от других вышеупомянутых смол производятся в Республике Беларусь (ОАО «Лакокраска», г. Лида). Их значение трудно переоценить в производстве ЛКМ, поскольку на основе глифталевых и пентафталевых алкидов возможно создание многовариантных

композиций пленкообразующих материалов с оптимальным соотношением цены и качества [3].

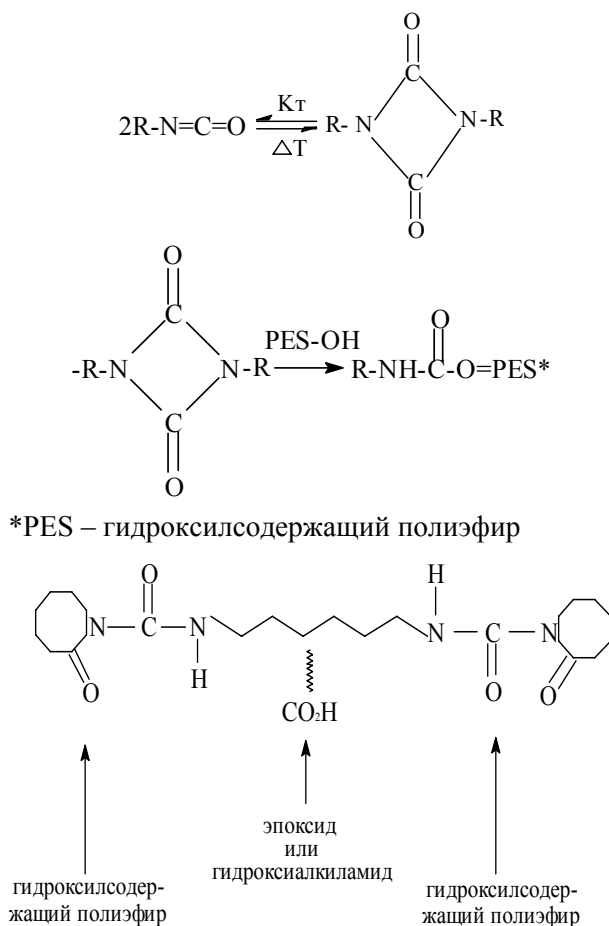


Рис. 4. Схема получения полиуретанового покрытия

Изменение в значимости различных смол для производства ЛКМ отражает перераспределение в производстве различных типов ЛКМ. Специалисты считают, что доля традиционных органорастворимых ЛКМ в мировом производстве за последние

5 лет должна была сократиться на 3%, доля экологически безвредных водно-дисперсионных ЛКМ увеличиться на 2,8%, а наибольший рост прогнозируется в производстве порошковых и радиационно отверждаемых материалов (8,8 и 7,9% соответственно). Эти же тенденции имеют место и в нашей республике. Следует отметить, что главной задачей лакокрасочных производств, наряду с повышением качества, является снижение материальных и энергетических затрат на производство ЛКМ и покрытий на их основе. Для решения задачи повышения качества предприятия Беларуси, производящие ЛКМ, могут рассчитывать в основном на собственные средства, возможности которых весьма ограничены. В этой связи разработка принципиально новых технологий им вряд ли под силу.

Более приемлемым представляется направление использования целевых добавок не только для повышения качества ЛКМ, но и для решения ряда экологических проблем, а также создания ресурсо- и энергосберегающих технологий их производства и потребления.

Перспективными направлениями в области синтеза производимых в Республике Беларусь пленкообразователей являются: увеличение скоростей полимеризации и поликонденсации на несколько порядков за счет разработки и использования новых катализаторов для этих процессов; поиск методов синтеза олигомеров и инициаторов, позволяющих регулировать структуру, химический состав, свойства пленкообразователей.

Обычно в рецептуре ЛКМ содержится 3–5 (иногда и более) добавок, составляющих 1–3% массы ЛКМ (в некоторых случаях до 10%) и до 25% стоимости исходного сырья и полупродуктов.

Согласно наиболее распространенной классификации, все добавки подразделяют на четыре основные категории, каждая из которых включает более десятка функциональных групп:

А – добавки, контролирующие производство, упаковку и хранение ЛКМ; В – аддитивы, контролирующие нанесение ЛКМ; С – аддитивы, контролирующие пленкообразование; Д – аддитивы, контролирующие свойства покрытий [4].

Из анализа литературных данных следует, что для получения покрытий с высокой адгезией используются полиэфирные, винилэфирные, бис-фенольные и эпоксидные смолы. Установлено также, что целенаправленная модификация пленкообразователя с увеличением содержания в его макромолекулах полярных функциональных групп (ОН, СООН,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONH}$ ) приводит к повышению адгезионной прочности.

Например, известно применение в качестве добавок (промоторов) адгезии полисилоксанов, обладающих водоотталкивающими свойствами. Определенное воздействие на адгезию покрытий оказывают также природа и концентрация различных компонентов ЛКМ: растворителей, пигментов, наполнителей и функциональных добавок.

Природа растворителя влияет на конформацию (форму в пространстве) макромолекул пленкообразователя и тем самым на возможность взаимодействия его функциональных групп с активными центрами металла. С другой стороны, молекулы растворителя могут адсорбироваться на активных центрах металла и ухудшить адгезию. Растворители также играют важную роль при нанесении покрытий при повышенной температуре. В этом случае необходимо учитывать их летучесть и соотношение высоко- и низкокипящих компонентов в смесевых составах.

Установлено, что введение пигментов и наполнителей в состав ЛКМ способствует увеличению адгезионной прочности за счет взаимодействия пигментной и полимерной фаз, благодаря способности некоторых пигментов генерировать реакционноспособные по отношению к пленкообразователю и подложке ионы, за счет диффузии металла подложки в полимерную матрицу. Значительную роль в усилении барьерных свойств играют чешуйчатые пигменты (грунтовок «Металлик», содержащие 3–10% чешуйчатого алюминия), а также слюда мокрого помола.

Перспективно введение добавок для фиксации расположения частиц металлического пигмента в покрытии, которая обеспечивает ориентацию чешуек металла параллельно поверхности подложки.

Антикоррозионными пигментами являются ферриты цинка, кальция, бария или магния. Расширение ассортимента антикоррозионных пигментов возможно путем модифицирования их неорганическими и органическими соединениями. В некоторых случаях пигменты играют роль растворимых анодов по отношению к поверхности железа [5].

Например, цинковую пыль вводят в рецептуры грунтовок и красок, применяемых для защиты судов, мостов и других сооружений, которые эксплуатируются в жестких атмосферных условиях. Считается, что лучшими противокоррозионными свойствами обладают покрытия, в составе которых присутствует смесь цинковой пыли и оксида свинца.

Если рассматривать проблему потребления ЛКМ, то одним из основных путей повышения защитных свойств покрытий также является направленная модификация серийных ЛКМ различными целевыми добавками, например соединениями с кратными связями, имидами, биосоединениями, аминокислотами и др. Кроме того, использование целевых добавок позволит осуществить снижение энергозатрат при создании покрытий высокотемпературного отверждения за счет каталитического воздействия на процессы полимеризации и дополиконденсации, протекающие в пленкообразующих системах, обеспечивая возможность использования при этом воздействия более мягких температурно-временных полей.

Однако без фундаментальной и отраслевой науки в любой форме (НИИ, исследовательские центры, лаборатории и др.) нельзя добиться

повышения конкурентоспособности ЛКМ в Республике Беларусь.

**Заключение.** Проведенный анализ литературных данных по выпуску ЛКМ и перспективам их производства в Республике Беларусь показал, что из всех видов ЛКМ наиболее быстрыми темпами развивается производство порошковых красок. При этом лидирующее место по объему производства занимают термореактивные порошковые краски (эпоксиполиэфирные, полиэфирные, эпоксидные) благодаря высоким эксплуатационным и декоративным характеристикам покрытий, получаемых на их основе. Отражена роль добавок в производстве ЛКМ.

### **Литература**

1. Ефимова, В. В. Современные лакокрасочные материалы и покрытия / В. В. Ефимова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 1. – С. 13–15.
2. Перспективы развития полиуретановых порошковых лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – № 10. – С. 19–22.
3. Страхова, Е. Г. Технологические и экономические аспекты выбора добавок для лакокрасочных материалов / Е. Г. Страхова, Б. Б. Кудрявцев, Г. М. Цейтлин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2002. – № 5. – С. 8–11.
4. Кашников, А. М. Проблемы защиты окружающей среды при производстве лакокрасочных материалов / А. М. Кашников // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2002. – № 12. – С. 3–6.
5. Кулешова, И. Д. Современное отечественное сырье – фактор повышения конкурентоспособности российских лакокрасочных материалов / И. Д. Кулешова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 9. – С. 5–10.

А. В. Николайчик, ассистент;  
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

### ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Research is devoted to development of ways of introduction carbon nanodadditives in paint and varnish materials and an estimation of influence of ways of introduction nanotubes and nanocarbon in enamel on properties of paint and varnish materials and coverings. Optimum ways of reception of the enamels containing nanoparticles for achievement of the best parameters of materials and coverings have been chosen. 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.** В настоящее время существенный научный интерес вызывают исследования по инкорпорированию в органическую полимерную матрицу неорганических наночастиц, что, в основном, приводит к существенному изменению свойств модифицируемой полимерной матрицы и используется в ряде практических приложений, в частности в области создания новых лакокрасочных материалов (ЛКМ).

Однако, поскольку введение тонкодисперсных частиц углеродных нанодобавок неорганической природы в ЛКМ представляет сложность, возникла необходимость провести исследования по разработке и подбору наиболее оптимального способа внедрения углеродных наноматериалов в полимерную матрицу ЛКМ.

**Основная часть.** Опираясь на полученные результаты предыдущих исследований в данной области, были выбраны объекты исследования – меламиналкидные и алкидные системы с концентрациями углеродных наноматериалов (УНМ), оптимальными для достижения наилучшего сочетания свойств и стоимости покрытий:

- 1) МЛ-12 + 0,5 мас. % АШ-А;
- 2) МЛ-12 + 0,5 мас. % УДА;
- 3) ПФ-115 + 0,05 мас. % УНТ;
- 4) ПФ-115 + 0,05 мас. % АШ-А.

Все дальнейшие испытания по выбору способов введения наночастиц в ЛКМ проводились с этими эмалями.

В качестве углеродных наноматериалов были применены углеродные нанотрубки (УНТ), алмазосодержащая шихта (АШ-А) и ультрадисперсный алмаз (УДА) отечественного производства.

Для обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ использовали обработку поверхности частиц углеродных наноматериалов в сочетании с применением современной диспергирующей техники (микродиспергатор фирмы ИКА марки «Ultra Turrax Tube Drive»; диссольвер «Dispermat»).

Подбор химических агентов для обработки поверхности наночастиц с целью их лучшего совмещения с органической матрицей был основан на совместимости этих веществ с лакокрасочной системой и в то же время учитывался мировой опыт введения углеродных наноматериалов в пластические массы, более обширный, нежели чем опыт применения нанотехнологий в лакокрасочной промышленности.

Разработанные способы введения УНМ в меламиналкидные и алкидные эмали отечественного производства заключались во внедрении в ЛКМ не углеродных добавок, а композиций на основе углеродных наноразмерных материалов, растворителей и смачивающих веществ, обладающих улучшенной совместимостью с эмалями. В итоге были разработаны четыре способа введения УНМ в эмали, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Способы введения УНМ в эмали

| Способ       | Технология способа введения УНМ в ЛКМ          |
|--------------|------------------------------------------------|
| Смешение     | Обычное смешение                               |
| Паста        | Введение УНМ в виде пасты в эмали              |
| Растворитель | Введение УНМ в виде суспензии в растворителе   |
| ПАВ          | Введение УНМ в виде композиции, содержащей ПАВ |



Из эмалей, содержащих наночастицы, отливали пленки на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп) и жестяные (черная полированная жость) подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Покрытия формировали или в естественных условиях (алкидные эмали), или при повышенной температуре (135–140°C) в термошкафу (меламиноалкидные эмали). Разработанные ЛКМ и сформированные из них покрытия были подвергнуты комплексу испытаний в соответствии с действующими на территории Республики Беларусь стандартами для ЛКМ и покрытий, основные результаты которых приведены в табл. 2 и 3.

При модификации эмали МЛ-12 наноалмазами (УДА) обычным смешением наблюдается некоторое увеличение твердости покрытия, что имеет значимость, поскольку меламиноалкидные покрытия обладают твердостью, которую необходимо повышать. Еще меньшей твердостью характеризуются пентафталевые покрытия, поэтому модификация их углеродными нанотрубками и наноалмазами целесообразна с целью ее повышения.

Эластичность модифицированных всеми способами и немодифицированных материалов, как меламиноалкидных, так и алкидных, сравнить не представляется возможным, так как все покрытия имеют максимальные значения прочности при ударе и изгибе (соответственно 100 см и 1 мм).

Введение УНМ в пигментированные ЛКМ приводит к закономерному снижению яркости покрытия, которое объясняется интенсивной черной окраской УНМ.

Кроме того, введение алмазных наночастиц имеет влияние на адгезию меламиноалкидных и алкидных покрытий, и если в первом случае это воздействие положительно (адгезия увеличивается с 1 до наивысшего 0 балла при всех способах введения наночастиц), то в случае с пентафталевой эмалью имеет место обратное влияние введения наноалмазов на это свойство. Так, наименьшей адгезией в 3 балла обладают покрытия, сформированные из эмали ПФ-115, которая модифицирована способом «Растворитель». Более предпочтительными, хотя и в недостаточной степени, являются способы «Паста» и «Смешение». И только один способ введения АШ в ПФ-115, а именно предварительная обработка поверхности наноалмазов неонолом, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к данной эмали по адгезии, – достижению наивысшего 0 балла. Модификация эмали ПФ-115 углеродными нанотрубками не приводит к снижению значения адгезии по методу решетчатых надрезов. Исключение составляет способ «Паста», реализация которого в рассматриваемой системе вызывает некоторое ухудшение этого показателя: адгезия уменьшается с 0 до 1 балла.

Таблица 2

**Влияние способа введения АШ на технические свойства меламиноалкидных покрытий**

| Способы введения нанодобавок | Твердость по маятниковому прибору, отн. ед. | Твердость по Бухгольцу, В | Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл | Прочность при ударе, см, не менее | Прочность при изгибе, мм, не более | Яркость, усл. ед. |
|------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| Без добавки                  | 0,17                                        | 50                        | 1                                           | 100                               | 1                                  | 85,2              |
| МЛ-12 + 0,5 мас. % АШ-А      |                                             |                           |                                             |                                   |                                    |                   |
| Смешение                     | 0,11                                        | 33                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 45,7              |
| Паста                        | 0,13                                        | 50                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 44,2              |
| Растворитель                 | 0,13                                        | 58                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 48,1              |
| ПАВ                          | 0,13                                        | 67                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 45,8              |
| МЛ-12 + 0,5 мас. % УДА       |                                             |                           |                                             |                                   |                                    |                   |
| Смешение                     | 0,18                                        | 91                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 44,4              |
| Паста                        | 0,17                                        | 83                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 54,5              |
| Растворитель                 | 0,17                                        | 83                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 50,5              |
| ПАВ                          | 0,16                                        | 77                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 60,7              |

Таблица 3

**Влияние способа введения УНТ на технические свойства пентафталевых покрытий**

| Способы введения нанодобавок | Твердость по маятниковому прибору, отн. ед. | Твердость по Бухгольцу, В | Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл | Прочность при ударе, см, не менее | Прочность при изгибе, мм, не более | Яркость, усл. ед. |
|------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| Без добавки                  | 0,03                                        | 63                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 85,2              |
| ПФ-115 + 0,05 мас. % УНТ     |                                             |                           |                                             |                                   |                                    |                   |
| Смешение                     | 0,05                                        | 50                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 63,9              |
| Паста                        | 0,05                                        | 53                        | 1                                           | 100                               | 1                                  | 65,7              |
| Растворитель                 | 0,05                                        | 63                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 61,4              |
| ПАВ                          | 0,05                                        | 67                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 75,0              |
| ПФ-115 + 0,05 мас. % АШ-А    |                                             |                           |                                             |                                   |                                    |                   |
| Смешение                     | 0,06                                        | 71                        | 1                                           | 100                               | 1                                  | 50,9              |
| Паста                        | 0,06                                        | 67                        | 2                                           | 100                               | 1                                  | 54,3              |
| Растворитель                 | 0,06                                        | 100                       | 3                                           | 100                               | 1                                  | 69,0              |
| ПАВ                          | 0,06                                        | 83                        | 0                                           | 100                               | 1                                  | 51,1              |

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

Были оценены реологические свойства пигментированных систем до и после модификации их наноматериалами в зависимости от способа введения наночастиц (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что модификация ПФ-115 углеродными наночастицами приводит к нетрадиционным результатам, а именно к снижению условной вязкости эмали. Способ введения неорганических наночастиц в органическую полимерную систему также имеет заметное влияние на данный показатель. Наибольшее изменение реологических свойств характерно для эмали, модифицированной углеродными нанотрубками, обработанными диспергирующим веществом (ПАВ). Так, введение всего лишь 0,15 мас. % модификатора этим способом снижает условную вязкость пентафталевой эмали почти в 3 раза.

Похожий эффект наблюдали при модификации некоторых других полимерных материалов нанотрубками и наноалмазами при производстве пластических масс. Авторы этих исследований объяснили данное явление образованием абсорбированных слоев отдельными макромолекулами и проявлением ориентационных эффектов на уровне частиц и абсорбированных слоев, а также специфическим механизмом слоевого течения, при котором слои образуются вращающимися наночастицами [1].

Вероятно, данные явления имеют место и в рассматриваемых нами лакокрасочных системах, поскольку иным способом полученные результаты обосновать не представляется возможным. Например, если снижение вязкости в случае внедрения наночастиц в лакокрасочную систему способом «ПАВ» можно было бы объяснить введением небольшого количества ацетона, используемого в качестве растворителя для неонала, то применение способов «Смешение» и «Паста» не требует добавления вспомогательных компонентов, которые могли бы привести к снижению условной вязкости эмали. Интересно заметить, что при способе «Растворитель», несмотря на введение некоторого дополнительного количества уайт-спирита в исследуемую алкидную систему, ее вязкость максимальна.

Замеченный эффект позволяет считать УНТ модификатором реологии, что является положительным моментом при формировании по-

крытия: использование нанодобавки улучшает розлив и условия нанесения эмали на покрываемую поверхность.

Исследования показали, что нанокмпозиционные покрытия на основе МЛ-12 имеют превосходные барьерные свойства по отношению к воде, тогда как модификация ПФ-115 наночастицами приводит к обратному эффекту: водостойкость уменьшается. Наименее качественные покрытия формируются при введении УНМ в пентафталевый ЛКМ в виде суспензии в растворителе. Так, при внесении в состав ПФ-115 0,05 мас. % УНТ способом «Растворитель» водопоглощение алкидного покрытия увеличивается в 8 раз. Модификация меламиналкидного покрытия алмазосодержащей шихтой приводит к усилению адгезионной прочности и, как следствие, снижению водопоглощающей способности материала в 3 раза. Кроме того, введение в объем полимерной системы шихты с высокой поверхностной активностью, возможно, позволяет осуществить активное адсорбционное взаимодействие между ними и молекулами водной среды, что в итоге уменьшает проницаемость покрытий. Таким образом, внедрение углеродных наночастиц в меламиналкидную матрицу способами «Паста», «ПАВ» и «Растворитель» снижает водопроницаемость покрытия и позволяет получать материал с высокими защитными свойствами.

Механизм воздействия наноразмерных углеродных модификаторов на свойства алкидных и меламиналкидных покрытий заключается, по всей видимости, в изменении характера структурообразования покрытий за счет взаимодействия пленкообразующего с нанодобавками.

Вероятно, меламиналкидные олигомеры характеризуются способностью адсорбироваться на поверхности УНМ, где имеется большое количество активных центров: ребра и углы микрокристаллитов, повышенная электронная плотность и даже некоторое содержание гидроксильных и карбоксильных групп. Процессы физического и, возможно, химического взаимодействия макромолекул с активной поверхностью наночастиц приводят к дополнительному сшиванию, что подтверждают результаты исследования способности к набуханию меламиналкидных покрытий.

Таблица 4

**Влияние способа введения УНТ  
на вязкость пентафталевой эмали ПФ-115**

| Эмаль                               | Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| ПФ-115 немодифицированная           | 162                                       |
| ПФ-115 + 0,15 мас. % (смешение)     | 119                                       |
| ПФ-115 + 0,15 мас. % (паста)        | 108                                       |
| ПФ-115 + 0,15 мас. % (растворитель) | 125                                       |
| ПФ-115 + 0,15 мас. % (ПАВ)          | 58                                        |

Химическое взаимодействие реализуется, по всей видимости, лишь при повышенной температуре, поскольку результаты способности к набуханию модифицированных покрытий на основе эмали естественной сушки ПФ-115 указывают на снижение густоты сетчатой структуры материала при модификации углеродными нанотрубками. Вероятно, предполагаемые процессы взаимодействия пленкообразующего с активной поверхностью нанодобавок при комнатной температуре не протекают, а вводимые наночастицы являются центрами избыточного внутреннего напряжения в пентафталевых лакокрасочных системах, вызывающими появление дефектности в покрытиях.

**Заключение.** Наилучшие свойства материалов и покрытий реализуются для систем, в которых наночастицы распределены наиболее равномерно. В связи с этим было установлено, что дезагрегации и, как следствие, достижению наилучших показателей лакокрасочных покрытий способствует предварительная обработка углеродных наноматериалов диспергирующим агентом – неионогенным ПАВ, содержащим одновременно оксиэтиленовые гидрофильные сегменты и углеводородные гидрофобные сегменты радикалов. Вероятно, ПАВ взаимодейст-

вует с углеродом посредством гидрофобных сегментов, в то же время гидрофильные сегменты могут взаимодействовать с пленкообразующим через водородную связь.

Кроме обработки поверхности наночастиц, хорошо зарекомендовали себя способы обычного смешения и введения паст нанотрубок и наноалмазов в ЛКМ.

Наихудшим методом внедрения неорганических наночастиц в органическую полимерную матрицу является способ введения наночастиц, «распускаемых» в растворителе. Данный выбор основывается на рецептурах промышленно производимых эмалей.

Результаты исследования позволяют выбрать необходимый способ введения углеродных наночастиц в лакокрасочные системы, уменьшить энергоемкость процесса окраски и продлить долговечность защищаемых разработанными покрытиями поверхностей, поэтому могут с успехом применяться в машиностроении, гражданском и промышленном строительстве.

### **Литература**

1. Попов, В. А. Нанопорошки в производстве композитов / В. А. Попов, А. Г. Кобелев, В. Н. Чернышев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 336 с.

И. К. Лещинская, инженер; А. Л. Шутова, аспирант; А. А. Мартинкевич, доцент;  
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА МЕЛАМИНОАЛКИДНЫХ АВТОЭМАЛЕЙ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

The nature of paint-and-lacquer materials curing reactions effects strongly the properties of the obtained coatings. Thus the aim of this work is the investigation of the melamine-alkyd paint-and-lacquer materials content effect on the coating formation and properties. It has been shown that it is possible to obtain paint-and-lacquer coatings with required properties at a decreased curing temperature by changing quantitative and qualitative content of film-forming system.

**Введение.** В настоящее время в связи с возрастающими требованиями к новым лакокрасочным материалам и функциональным покрытиям на их основе возникает необходимость расширения ассортимента пленкообразователей и дальнейшего развития знаний о физико-химических процессах формирования структуры и свойств покрытий. Это приведет к углубленному пониманию механизмов и путей прогнозирования направленного изменения структуры и свойств пленкообразующих материалов с целью повышения надежности в эксплуатации и расширения пределов практического использования покрытий на их основе.

Меламиноалкидные эмали относятся к лакокрасочным материалам горячей сушки. Температура сушки (отверждения) зависит от состава лакокрасочного материала и требований производства и, как правило, находится в интервале 80–140°C, а продолжительность составляет 10–60 мин. Этими материалами окрашивают преимущественно изделия, изготавливаемые из термостойких материалов, главным образом металлов. Характер реакций, протекающих при отверждении меламиноалкидных лакокрасочных материалов, определяет свойства получаемых покрытий. При заданных условиях отверждения, изменяя состав пленкообразующей системы (реакционноспособность меламиноформальдегидной смолы, состав и количество модифицирующих смол), можно получать покрытия с требуемыми свойствами [1].

**Основная часть.** Меламиноформальдегидные смолы – это один из наиболее распространенных типов аминсмор, применяемых в производстве лакокрасочных материалов. В зависимости от соотношения формальдегида и меламина, а также степени этерификации, меламиноформальдегидные смолы имеют различную молекулярную массу, вязкость и реакционную способность [1]. Смолы этого типа отверждаются в результате взаимодействия метилольных и гидроксильных групп с образованием пространственных структур. Эти группы способны также реагировать с этерифицированными метилольными группами.

Для получения лакокрасочных материалов меламиноформальдегидные смолы используют преимущественно в сочетании с гидроксилсодержащими пленкообразователями, главным образом алкидными смолами, насыщенными полиэфирами, полиакрилатами, реже применяют эпоксидные смолы и некоторые виниловые полимеры [2]. Модификация меламиноформальдегидных смол алкидами удобна по ряду причин: их взаимной совместимости, растворимости в общих для обеих смол растворителях, хорошему смачиванию подложки и пигментов. Она способствует высокому наполнению лакокрасочных материалов и хорошему блеску получаемых покрытий [1]. Покрытия, полученные из смесей алкидной и меламиноформальдегидной смол, обладают достаточно высокой твердостью и эластичностью. Они устойчивы к действию растворителей, проявляют высокую атмосферостойкость. Из материалов горячей сушки по показателям химической стойкости и атмосферостойкости с ними могут конкурировать лишь полиуретановые материалы.

Отверждение лакокрасочных материалов, имеющих в составе комбинации гидроксилсодержащих модификаторов с меламиноформальдегидными смолами, происходит за счет реакций имеющихся в них функциональных групп – реакций взаимного отверждения и самоотверждения.

Реакции взаимного отверждения являются результатом взаимодействия свободных и этерифицированных метилольных групп меламиноформальдегидной смолы с гидроксильными группами модификатора. При этом отщепляется вода или участвовавший в этерификации спирт. Реакция ускоряется в результате катализирующего воздействия азота амидных групп. Процесс самоотверждения является продолжением роста молекулярной цепи меламиноформальдегидного олигомера. Характер реакций, протекающих при отверждении, соотношение компонентов в реакционной смеси во многом определяют свойства получаемых покрытий. Взаимное отверждение смол приводит к получению эластичных, химически и атмосферостойких покрытий. Самоот-

верждение увеличивает твердость и стойкость пленок к действию растворителей. Влияя на процесс формирования покрытий, можно получать покрытия с требуемыми свойствами. Взаимоотверждению смол благоприятствует введение модификаторов с высоким гидроксильным числом и активными гидроксильными группами. При этом желателен применение умеренно реакционноспособной аминсмола. Аналогично оказывают воздействие низкие температуры и незначительные добавки катализатора. Самоотверждению благоприятствует использование модифицирующих смол с низким гидроксильным числом и ограниченной реакционной способностью. Этому же способствует применение активных аминсмол и катализаторов, а также высокие температуры отверждения [3].

При составлении модельных композиций в работе использовались этерифицированные (бутаноллизированные) меламинаформальдегидные смолы: низкорекционноспособная К-421-02 (ТУ 6-10-1022-78) и высокорекционноспособная К-423-02 (ТУ У24,1-13395997-007:2005) со свободными метилольными группами, выпускающиеся в виде 50–60%-ных растворов в *n*-бутаноле. В качестве алкидных модификаторов применялись полуфабрикатные меламинаалкидные смолы МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78) и МЛ-0159 (СТП 10-98), производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида). Алкидные смолы этого типа растворимы в ароматических углеводородах и сложных эфирах, совместимы со спиртами, их поставляют в виде 50%-ных растворов в смеси сольвента и уайт-спирита (1/1). Смола МЛ-0136 производится на основе касторового дегидратированного масла, смола МЛ-0159 – на кокосовом масле, относящемся к невысыхающим насыщенным маслам.

Покрытия толщиной 20–30 мкм получали пневмораспылением лакокрасочных составов с рабочей вязкостью по ВЗ-4 20–25 с на подготовленные пластинки. Твердость покрытий по маятниковому прибору ТМЛ определяли по ГОСТ 5233, эластичность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, ударную прочность – по ГОСТ 4765.

Исходной рецептурой для создания модельных лакокрасочных систем стала рецептура эмали МЛ-12, выпускаемая ОАО «Лакокраска» (г. Лида). Эта эмаль отверждается до степени 3 за 35 мин при 135°C. Состав первой модельной композиции МЛ(1) представлен в табл. 1. Моноспирты и эфиры гликолей, используемые в составе модельных композиций в качестве растворителей, конкурируют с функциональными группами пленкообразователей и мешают их взаимодействию, что обеспечивает высокую стабильность лакокрасочных материалов при хранении в нормальных условиях [3].

Таблица 1  
Состав модельной системы МЛ(1)

| Состав                                            | Количество        |
|---------------------------------------------------|-------------------|
| Алкидная часть: смола МЛ-0136/<br>смола МЛ-0159   | В соотношении 1/3 |
| Меламинаформальдегидная<br>смола К-421-02         | 3,0%              |
| Пигментная часть                                  | 13,0%             |
| Смесь растворителей:<br>сольвент и этилцеллозольв | В соотношении 1/1 |

Модельный состав МЛ(1) отверждался до степени 3 при 80°C за 75 мин. При этом полученные покрытия имели следующие свойства: твердость по маятнику – 0,09 отн. ед., прочность покрытия при ударе – 50 кгс · см, адгезия – 0 балл, эластичность пленки при изгибе – 1 мм. С целью ускорения процесса отверждения при 80°C увеличивали содержание меламинаформальдегидной смолы К-421-02, пигментную часть и соотношение алкидных смол оставили неизменными (МЛ(2)–МЛ(5)). Покрытия отверждались при 80°C в течение 60 мин, для всех модельных композиций степень отверждения 3 была достигнута. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Влияние количества  
меламинаформальдегидной смолы К-421-02  
на свойства полученных покрытий

| Номер<br>состава | Количество<br>К-421-02, % | Твердость<br>по маятнику,<br>отн. ед. | Прочность<br>при ударе,<br>кгс · см | Адгезия,<br>балл | Эластич-<br>ность при<br>изгибе, мм |
|------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| 2                | 8,5                       | 0,15                                  | 50                                  | 0                | 1                                   |
| 3                | 15,6                      | 0,23                                  | 50                                  | 0                | 1                                   |
| 4                | 20,0                      | 0,24                                  | 50                                  | 0                | 1                                   |
| 5                | 25,0                      | 0,23                                  | 50                                  | 1                | 1                                   |

Увеличивая количество меламинаформальдегидной смолы, можно добиться отверждения меламинаалкидной эмали при 80°C за 1 ч до степени 3, но полученные покрытия уступают покрытиям горячего отверждения по твердости. Вероятно, это связано с недоотверждением, так как после дополнительной сушки при 120°C твердость значительно возрастала. Можно предположить, что при 80°C высыхание пленки идет преимущественно за счет испарения растворителей, а сшивки полимерной матрицы в достаточной степени не происходит. С целью повышения твердости покрытий заменили в модельной композиции МЛ(3) смолу К-421-02 на высокорекционноспособную меламинаформальдегидную смолу К-423-02, которая больше склонна к самоотверждению, и при низких температурах сушки (80°C) получили покрытия с заданным комплексом прочностных характеристик (табл. 3).

Таблица 3

## Влияние количества меламиноформальдегидной смолы К-423-02 на свойства покрытий

| Номер состава | Количество смолы К-423-02, % | Соотношение смол МЛ-0136/МЛ-0159 | Твердость по маятнику, отн. ед. | Прочность при ударе, кгс · см, не менее | Адгезия, балл | Эластичность при изгибе, мм |
|---------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 7             | 5,0                          | 1/3                              | 0,25                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 8             | 10,0                         | 1/3                              | 0,29                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 6             | 15,6                         | 1/3                              | 0,32                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 9             | 20,0                         | 1/3                              | 0,33                            | 50                                      | 1             | 2                           |
| 10            | 25,6                         | 1/3                              | 0,35                            | 45                                      | 1             | 2                           |
| 11            | 30,0                         | 1/3                              | 0,37                            | 40                                      | 2             | 2                           |
| 12            | 35,0                         | 1/3                              | 0,37                            | 35                                      | 2             | 2                           |
| 13            | 15,6                         | 0/1                              | 0,29                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 14            | 15,6                         | 1/0                              | 0,12                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 15            | 15,6                         | 1/1                              | 0,30                            | 50                                      | 1             | 1                           |

Изменяя качественный и количественный состав пленкообразующей системы (соотношение пигмент/пленкообразователь неизменно), изучали его влияние на свойства меламиноалкидных автоэмалей и покрытий на их основе. Отверждение проводили при 80°C в течение 60 мин, все составы при этих условиях отверделись до степени 3. Видно, что соотношение компонентов в реакционной смеси существенно влияет на свойства покрытий. Увеличение количества высокореакционноспособной К-423-02 (МЛ(6)–МЛ(12)) приводит к повышению твердости покрытий, но одновременно происходит снижение эластичности и ухудшение адгезии, появляется хрупкость. Увеличение в составах МЛ(13)–МЛ(15) доли МЛ-0136 на основе дегидратированного касторового масла (при неизменном количестве К-423-02) снижает твердость покрытия. Поэтому для модификации меламиноформальдегидных смол лучше использовать не высыхающую алкидную смолу МЛ-0159 на основе кокосового масла.

Одним из путей повышения твердости покрытия является введение в состав пленкообразующей системы меламиноалкидной эмали такого пленкообразователя, который бы активно участвовал в образовании сшивок при от-

верждении покрытия, т. е. имел в своем составе функциональные группы, способные конденсироваться с метилольными группами меламиноформальдегидных олигомеров. Кроме того, наличие в меламиноформальдегидных смолах NH-групп предполагает протекание реакций с их участием, поэтому меламиноформальдегидные олигомеры можно рассматривать как сшивающие отвердители аминного типа [4]. В этой связи созданы модельные системы с применением эпоксидной смолы (табл. 4), которая увеличила твердость покрытий при сохранении хороших показателей по эластичности, прочности на удар, адгезии.

Использовали эпоксидную диановую смолу Э-41Р (ТУ 6-10-607-78), среднемoleкулярную (900–2000), в смеси ксилола и ацетона (4/3), с массовой долей эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу 6,8–8,3%. Исходной стала композиция МЛ(16), аналогичная по составу МЛ(6), где алкидная смола МЛ-0136 была заменена на эпоксидную. Модельные составы с добавкой эпоксидной смолы от 0 до 36,5% получены за счет уменьшения алкидной части (МЛ-0159). Отверждение проводили при 80°C в течение 60 мин, все составы при этих условиях отверделись до степени 3.

Таблица 4

## Зависимость свойств покрытий от количества эпоксидной смолы-модификатора

| Номер состава | Количество смолы Э-41Р, % | Количество смолы К-423-02, % | Твердость по маятнику, отн. ед. | Прочность при ударе, кгс · см, не менее | Адгезия, балл | Эластичность при изгибе, мм |
|---------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 13            | 0                         | 15,6                         | 0,29                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 17            | 5,0                       | 15,6                         | 0,30                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 18            | 10,0                      | 15,6                         | 0,38                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 16            | 18,3                      | 15,6                         | 0,42                            | 50                                      | 1             | 1                           |
| 19*           | 20,0                      | 15,6                         | 0,36                            | 45                                      | 1             | 1                           |
| 20*           | 36,6                      | 15,6                         | 0,33                            | 45                                      | 1             | 1                           |
| 21            | 18,3                      | 25,6                         | 0,38                            | 40                                      | 1             | 1                           |
| 22            | 20,0                      | 10,6                         | 0,25                            | 45                                      | 1             | 1                           |

\* Для составов МЛ(19) и МЛ(20) характерна матовость.

Как видно из табл. 4, введение эпоксидной смолы (составы МЛ(16)–МЛ(20)) интенсифицирует взаимотверждение смол, что приводит к получению эластичных и ударопрочных покрытий. Одновременно за счет каталитического влияния меламинаформальдегидной смолы (отвердитель аминного типа) идет процесс дополнительной сшивки через эпоксидную группу, что в конечном итоге повышает степень отверждения покрытия (твердость).

Поскольку увеличение количества эпоксидной смолы происходит за счет уменьшения количества алкидной составляющей (МЛ-0159), уже при введении 20,0% смолы Э-41Р наблюдается снижение блеска покрытия, появляется хрупкость, а также уменьшается и проявление каталитической активности меламинаформальдегидной смолы – твердость пленки снижается. Увеличение количества меламинаформальдегидной смолы (состав МЛ(21)) вызывает уменьшение ударной прочности образующегося покрытия при незначительном увеличении степени сшивки за счет самоотверждения и каталитического действия на эпоксидную смолу. Сокращение количества меламинаформальдегидной смолы (состав МЛ(22)) снижает степень сшивки полимерной матрицы.

Наилучшим комплексом свойств обладают составы МЛ(16)–МЛ(18). Была изучена возможность их отверждения при температуре 110°C в течение 20 мин (отверждение при температурах выше 110°C приводит к появлению хрупкости на фоне увеличения твердости покрытия). Основные свойства полученных покрытий представлены в табл. 5.

Таблица 5

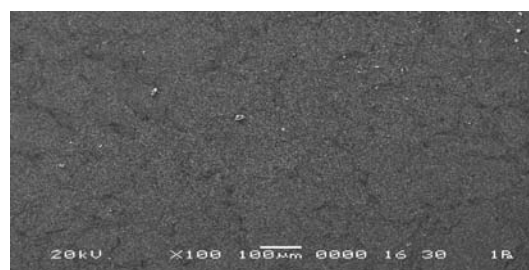
**Свойства покрытий модельных составов  
МЛ(16)–МЛ(18) (отверждение при 110°C  
в течение 20 мин)**

| Номер состава | Количество Э-41Р, % | Твердость, отн. ед. | Прочность при ударе, кгс · см | Адгезия, балл | Эластичность, мм |
|---------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------|------------------|
| МЛ(17)        | 5,0                 | 0,41                | 50                            | 1             | 1                |
| МЛ(18)        | 10,0                | 0,50                | 45                            | 1             | 1                |
| МЛ(16)        | 18,3                | 0,51                | 45                            | 1             | 1                |

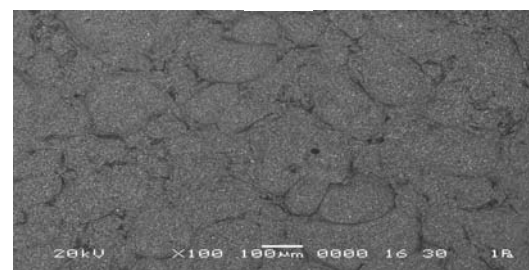
Получены электронные микрофотографии поверхностей этих составов (рис. 1).

Формирование покрытия под воздействием высокой температуры сопровождается активным протеканием множества процессов, основные среди них – это испарение растворителей, поликонденсационные процессы сшивки олигомеров и испарение побочных продуктов реакции. Добавка эпоксидного олигомера интенсифицирует процессы сшивки, взаимотверждение смол. В случае когда в лакокрасочной композиции эпоксидной смолы немного (рис. 1, в), бурное выделение низкомолекулярных продуктов в ходе формирования полимерной сетки при отверждении деформирует поверхность – она рельефна, с многочисленными

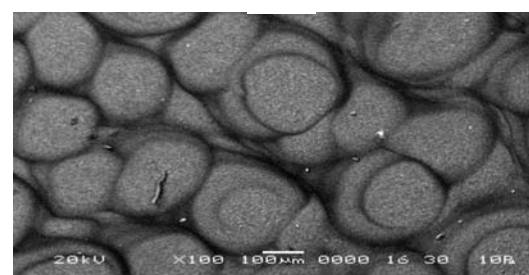
впадинами и выпуклостями. Увеличение в составе количества эпоксидной смолы приводит к интенсификации поликонденсационных процессов, полимерная сетка образуется с большей скоростью и количеством швов, поэтому выделение летучих компонентов в процессе отверждения идет с меньшими деформациями поверхности пленки – рельеф более гладкий, а при содержании 18,3% Э-41Р поверхность практически однородна (рис. 1, а, б).



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии поверхностей составов МЛ(16)–МЛ(18), полученных отверждением при 110°C в течение 20 мин:

а – МЛ(16) – 18,3% Э-41Р;  
б – МЛ(18) – 10,0% Э-41Р; в – МЛ(17) – 5,0% Э-41Р

На рис. 2 представлены ИК-спектры отвержденных при 110°C в течение 20 мин смесей пленкообразователей из модельных составов МЛ(13), МЛ(16) и МЛ(18) с различным содержанием эпоксидного пленкообразователя. Пики в областях длин волн 828, 1182, 1510 см<sup>-1</sup> характерны для групп и связей, формирующихся в ходе отверждения эпоксидных олигомеров. Очень важно, что пик в районе 920 см<sup>-1</sup> отсутствует – это колебания эпоксигруппы, что говорит о их полном расходовании в ходе отверждения предложенных систем. Поэтому введение эпоксидного пленкообразователя в состав меламиналкидной композиции не снизит атмосферостойкость (в частности светостойкость) получаемых покрытий.

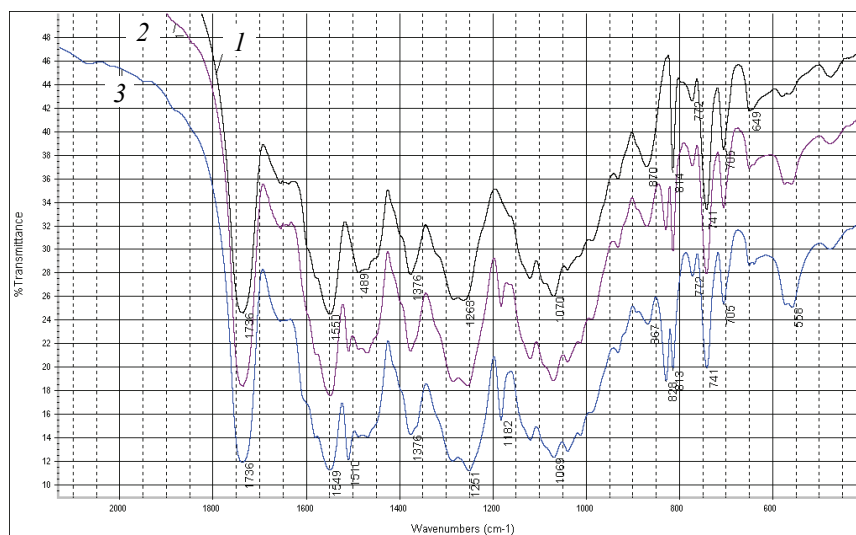


Рис. 2. ИК-спектры меламиноалкидных композиций  
с различным содержанием смолы Э-41Р:  
1 – 0%; 2 – 10,0%; 3 – 18,3%

**Заключение.** Введение в состав меламиноалкидных эмалей высокореакционноспособных меламиноформальдегидных смол позволяет не только снизить температуру сушки покрытий на их основе до 80°C, но и получить при этом хорошую твердость (0,35 отн. ед.). Однако количество вводимой меламиноформальдегидной смолы ограничивается ухудшением ударной прочности (хрупкостью), адгезии, снижением эластичности покрытия.

В состав меламиноалкидной эмали совместно с высокореакционноспособной меламиноформальдегидной смолой (15%) можно вводить эпоксидный пленкообразователь (10–18%). Полученные лакокрасочные композиции стабильны при хранении, отверждаются при пониженной температуре сушки (80°C, 60 мин), покрытия на их основе обладают высокой твердостью

(0,38–0,52 отн. ед.) при отличной адгезии, эластичности и ударной прочности.

### Литература

1. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.
2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: Пэйн-Медиа, 2007. – 548 с.
3. Краски, покрытия и растворители / Д. Стое, В. Фрейтаг (ред.); пер. с англ.; под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
4. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник для вузов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.

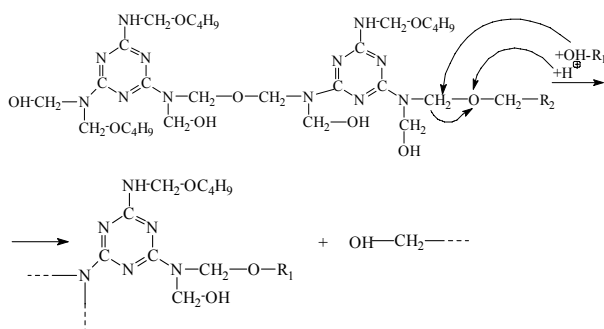


И. К. Лещинская, инженер; А. Л. Шутова, аспирант; А. А. Мартинкевич, доцент;  
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

### КОМБИНИРОВАННЫЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ МЕЛАМИНОАЛКИДНОЙ АВТОЭМАЛИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СУШКИ

If necessary uses low-temperature dryings, and also for reception of coverings with the raised superficial hardness as the catalyst apply various acids, soluble in organic solvents and compatible with binders. The type and quantity of the acid catalyst choose depending on required parameters cure and used system binders. At creation melamine-alkid autoenamels of the lowered temperature of drying the combined acid catalyst is developed, solvent of working structure is picked up, «time of life» «two-packing» paint and varnish compositions is determined.

**Введение.** Отверждение меламинаформальдегидных смол существенно ускоряется под влиянием протонов (кислотный катализ). Протоны поляризуют метилольные и метилолэфирные группы (рисунок), поэтому покрытия можно отверждать при более низких температурах. Катализирующий эффект, как правило, приписывают карбоксильным группам модифицирующих смол. Нередко их присутствия в системах вполне достаточно для осуществления отверждения и без применения катализаторов [1].



$R_1$  – остаток алкидной смолы, эпоксидного пленкообразователя.

Рисунок. Влияние кислотного катализа на реакции метилолэфиров

При необходимости использования низкотемпературной сушки, например для ремонтной окраски, а также для получения покрытий с повышенной поверхностной твердостью (более 0,55 отн. ед.) в качестве катализатора применяют различные кислоты, растворимые в органических растворителях и совместимые с пленкообразователями [2]. Образование протонов в органических растворах происходит подобно диссоциации солей в водных растворах. Следует отметить, что кислотные катализаторы остаются в лакокрасочном покрытии и, как любые гидрофильные соединения, снижают их влагостойкость. При этом ухудшаются эластичность, адгезия и атмосферостойкость покрытий [1]. Сильные кислоты при высоких концентрациях могут ухудшить стабильность композиции при хра-

нении. Тип и количество кислотного катализатора выбирают в зависимости от требуемых параметров отверждения и применяемой системы пленкообразователей.

**Основная часть.** Нами были исследованы кислотные катализаторы, позволяющие получить достаточно высокую твердость и ударную прочность покрытия при пониженной температуре сушки: maleinový ангидрид, пентафторпропионовая и трифторуксусная кислоты. Катализаторы вводились в меламиналкидные модельные композиции, разрабатываемые в ходе создания рецептуры одноупаковочной меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки. В состав модельных композиций, приведенных в табл. 1, входят следующие компоненты:

- высокореакционноспособная меламинаформальдегидная смола К-423-02 (ТУ У24,1-13395997-007:2005) со свободными метилольными группами, в виде 50%-ного раствора в *n*-бутаноле;

- меламиналкидные смолы МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78) и МЛ-0159 (СТП 10-98), производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида), в виде 50%-ных растворов в смеси сольвента и уайт-спирита (1/1). Смола МЛ-0136 выпускается на основе касторового дегидратированного масла, смола МЛ-0159 – на кокосовом масле, относящемся к невысыхающим насыщенным маслам;

- эпоксидная диановая смола Э-41Р (ТУ 6-10-607-78), среднемолекулярная (900–2000), в виде 60%-ного раствора в смеси ксилола и ацетона (4/3), с массовой долей эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу 6,8–8,3%;

- растворитель – смесь сольвента и этилцеллозольва в соотношении 1/1;

- пигментная часть неизменна по составу и составляет 13% от массы модельной композиции.

Модельные композиции смешивались на бисерной мельнице с использованием циркониевого бисера до степени перетирания менее 10 мкм. До условной вязкости 80–110 с по ВЗ-4 при  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  доводили смесью растворителей сольвент и этилцеллозольв (1/1).

Таблица 1  
Состав модельных композиций

| Номер состава | Соотношение смол<br>МЛ-0136/<br>МЛ-0159 | Количество<br>К-423-02, % | Количество<br>Э-41Р, % |
|---------------|-----------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| 1             | 1/3                                     | 10,6                      | –                      |
| 2             | 1/3                                     | 15,6                      | –                      |
| 3             | 1/3                                     | 20,0                      | –                      |
| 4             | 1/3                                     | 25,6                      | –                      |
| 5             | –/1                                     | 15,6                      | 0                      |
| 6             | –/1                                     | 15,6                      | 5                      |
| 7             | –/1                                     | 15,6                      | 10,0                   |
| 8             | –/1                                     | 15,6                      | 18,3                   |

При разработке качественного и количественного состава кислотного катализатора навеска катализатора растворялась в небольшом количестве смеси растворителей и вводилась в лакокрасочную систему, непосредственно перед нанесением на подложки, как часть растворителя, требующегося для доведения эмали до рабочей вязкости 20–25 с. Все катализаторы хорошо растворялись в используемой смеси растворителей. Количество (мас. %) рассчитывалось по отношению к массе неразбавленной эмали (модельной композиции). Покрытия толщиной 20–30 мкм получали пневмораспылением лакокрасочных составов с рабочей вязкостью на подготовленные пластинки и дальнейшим отверждением при температуре 80°C в течение 60 мин.

Твердость покрытий по маятниковому прибору ТМЛ определяли по ГОСТ 5233, эластичность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140 (по шестибалльной шкале), ударную прочность – по ГОСТ 4765.

Из табл. 2 видно, что в составах 2–4 введение малеинового ангидрида в количестве 1–3 мас. % дает необходимый – не менее 0,5 отн. ед. – результат по твердости покрытий. Однако многократно проведенные эксперименты показали, что нестабильность свойств основных компонентов рецептуры – меламиналкидных смол МЛ-0159, МЛ-0136 (как изменение с течением времени при хранении, так и исходных) – влечет за собой непостоянство величин твердости покрытий из модельных композиций на их основе (минимальные значения указаны в скобках). Кроме того, в составах 3 и 4 введение малеинового ангидрида в количестве, равном и большем 3 мас. %, вызывает ухудшение таких свойств покрытий, как адгезия, эластичность и ударная прочность. Результаты экспериментов отражены в табл. 3.

Использование малеинового ангидрида в качестве кислотного катализатора отверждения меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки не привело к появлению желаемого стабильного увеличения твердости покрытия до величин, больших 0,5 отн. ед., с неизменными показателями по адгезии, ударной прочности и эластичности.

Таблица 2

**Влияние количества вводимого малеинового ангидрида на твердость покрытий, отн. ед.**

| Номер состава | Концентрация малеинового ангидрида, мас. % |             |             |             |             |             |
|---------------|--------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|               | 0                                          | 1           | 2           | 3           | 4           | 5           |
| 1             | 0,29 (0,20)                                | 0,33 (0,29) | 0,36 (0,31) | 0,41 (0,39) | 0,44 (0,39) | 0,42 (0,35) |
| 2             | 0,32 (0,21)                                | 0,50 (0,28) | 0,53 (0,32) | 0,55 (0,34) | 0,52 (0,32) | 0,51 (0,30) |
| 3             | 0,33 (0,25)                                | 0,50 (0,29) | 0,52 (0,33) | 0,53 (0,40) | 0,53 (0,42) | 0,52 (0,40) |
| 4             | 0,35 (0,27)                                | 0,51 (0,29) | 0,55 (0,36) | 0,56 (0,42) | 0,55 (0,41) | 0,52 (0,40) |

Таблица 3

**Зависимость свойств покрытий от состава лакокрасочного материала и вводимой добавки**

| Номер состава | Количество смолы<br>К-423-02, мас. % | Количество малеинового ангидрида, мас. % | Твердость, отн. ед. | Эластичность, мм | Прочность при ударе, кгс · см | Адгезия, балл |
|---------------|--------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|------------------|-------------------------------|---------------|
| 1             | 10,60                                | –                                        | 0,29 (0,20)         | 1                | 60 (30)                       | 0             |
| 1             | 10,60                                | 3                                        | 0,41 (0,39)         | 1                | 60 (30)                       | 1             |
| 2             | 15,60                                | –                                        | 0,32 (0,21)         | 1                | 100                           | 0             |
| 2             | 15,60                                | 3                                        | 0,55 (0,34)         | 1                | 50                            | 0             |
| 3             | 20,00                                | –                                        | 0,33 (0,25)         | 1                | 90                            | 0             |
| 3             | 20,00                                | 3                                        | 0,53 (0,40)         | 2                | 45                            | 1             |
| 4             | 25,60                                | –                                        | 0,35 (0,27)         | 1                | 100                           | 0             |
| 4             | 25,60                                | 3                                        | 0,56 (0,42)         | 2                | 40                            | 2             |

Был проведен комплекс исследований с применением пентафторпропионовой (ПФПК) и трифторуксусной (ТФУК) кислот. Кислоты вводили в виде 10%-ных растворов в смеси растворителей сольвент/этилцеллозольв (1/1). Полученные свойства покрытий модельной композиции № 2 отражены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

**Влияние количества вводимой в состав № 2 пентафторпропионовой кислоты на свойства покрытий**

| Показатель                              | Количество ПФПК, мас. % |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
|                                         | 0                       | 0,25 | 0,5  | 2,0  | 3,0  | 4,0  |
| Твердость, отн. ед.                     | 0,32                    | 0,47 | 0,48 | 0,53 | 0,61 | 0,56 |
| Адгезия, балл                           | 1                       | 1    | 1    | 1    | 2    | 2    |
| Эластичность, мм                        | 1                       | 1    | 1    | 2    | 2    | 3    |
| Прочность при ударе, кгс · см, не менее | 50                      | 45   | 45   | 40   | 35   | 25   |

Таблица 5

**Влияние количества вводимой в состав № 2 трифторуксусной кислоты на свойства покрытий**

| Показатель                              | Количество ТФУК, мас. % |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
|                                         | 0                       | 0,25 | 0,5  | 2,0  | 3,0  | 4,0  |
| Твердость, отн. ед.                     | 0,32                    | 0,43 | 0,45 | 0,48 | 0,51 | 0,51 |
| Адгезия, балл                           | 1                       | 1    | 1    | 2    | 2    | 2    |
| Эластичность, мм                        | 1                       | 1    | 1    | 2    | 2    | 3    |
| Прочность при ударе, кгс · см, не менее | 50                      | 45   | 40   | 40   | 35   | 25   |

Из табл. 4 и 5 видно, что введение кислот в количествах более 2 мас. % приводит к увеличению хрупкости, ухудшению адгезии и снижению эластичности покрытий, а добавление кислот в малых количествах не дает требуемых значений (более 0,5 отн. ед.) твердости покрытий.

В ходе многочисленных экспериментов был разработан состав комбинированного кислотного катализатора (ККК), который не только инициирует поликонденсационные процессы как достаточно мягкий кислотный катализатор, но и, являясь отвердителем эпоксидной составляющей разрабатываемой автоэмали пониженной температуры сушки, позволяет получать покрытия с высокой твердостью, отличной адгезией, эластичностью и ударной прочностью.

В табл. 6 представлены свойства покрытий различных модельных композиций при использовании в качестве кислотного катализатора разработанного состава ККК. Последний вводился непо-

средственно перед нанесением лакокрасочных составов на подложки, как фиксированная часть (требуемое количество раствора ККК относится к массе лакокрасочного материала с условной вязкостью 80–110 с) от общей массы смеси растворителей сольвент/этилцеллозольв (1/1), требующейся для доведения до рабочей вязкости 20–25 с.

Таблица 6

**Свойства покрытий различных модельных систем с использованием раствора ККК**

| Номер состава | Наличие ККК | Твердость, отн. ед. | Эластичность, мм | Адгезия, балл | Прочность при ударе, кгс · см |
|---------------|-------------|---------------------|------------------|---------------|-------------------------------|
| 2             | –           | 0,32                | 1                | 0             | 100                           |
|               | +           | 0,51                | 1                | 0             | 50                            |
| 4             | –           | 0,35                | 1                | 0             | 100                           |
|               | +           | 0,55                | 1                | 1             | 55                            |
| 7             | –           | 0,38                | 1                | 0             | 60                            |
|               | +           | 0,54                | 1                | 1             | 60                            |
| 8             | –           | 0,42                | 1                | 0             | 100                           |
|               | +           | 0,55                | 1                | 0             | 75                            |

Как видно из табл. 6, при использовании ККК требуемый результат по повышению твердости получаемых покрытий при сохранении ударной прочности (не менее 50 кгс · см), адгезии (1 балл), эластичности (1 мм) достигается во всех модельных композициях.

Проведена большая работа по подбору растворителя для комбинированного кислотного катализатора, т. е. по созданию рабочего состава, который будет легко изготавливаться, хорошо храниться, удобен в использовании у потребителя эпоксисодержащей меламиноалкидной автоэмали пониженной температуры сушки в случае необходимости получения покрытий с повышенной твердостью 0,55–0,60 отн. ед. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 7.

Растворы ККК готовились с применением следующих растворителей: этилцеллозольв (ЭЦ), толуол (Т), этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), *о*-ксилол (КС), сольвент (С). В *о*-ксилоле и сольвенте ККК не растворился. В остальных растворителях ККК растворялся легко. Полученные растворы хранились в герметично закрытых емкостях 6 мес. В течение срока хранения отслеживались следующие показатели качества: внешний вид раствора, кислотное число, стабильность каталитического действия (периодически, с использованием модельного состава № 7).

При хранении комбинированного кислотного катализатора в этилцеллозольве с течением времени наблюдалось потемнение прозрачного раствора до темно-желтого цвета. Отмечалось снижение величины кислотного числа. При хранении ККК в толуоле величина кислотного числа была достаточно стабильна. Через 3 мес. хранения выпадали

прозрачные кристаллы. При хранении ККК в этилацетате наблюдался медленный рост кислотного числа раствора, незначительное пожелтение к 6 мес. хранения. При хранении ККК в бутилацетате цвет и прозрачность раствора оставались неизменными, кислотное число незначительно возрастало. Наилучшие показатели качества наблюдались при использовании в качестве растворителей для ККК – этилацетата или бутилацетата.

В модельные композиции 5–8 с различным содержанием эпоксидной смолы Э-41Р вводили комбинированный кислотный катализатор с выбранными растворителями ЭА и БА, отверждали

при 80°C в течение 60 мин и при 110°C на протяжении 20 мин. Свойства полученных покрытий для композиций 7 и 8 представлены в табл. 8.

Определено «время жизни» «двухупаковочных» лакокрасочных композиций, т. е. промежуток времени, в течение которого можно использовать лакокрасочный состав после введения в него комбинированного кислотного катализатора и получать при этом покрытия с требуемыми свойствами. ККК на ЭА вводили в состав № 7, состав хранили в течение 2 сут, покрытия получали через 0, 12, 24 и 48 ч. Результаты эксперимента представлены в табл. 9.

Таблица 7

**Свойства покрытий состава № 7  
в зависимости от характеристик вводимого ККК и условий отверждения**

| Характеристики ККК |               |                             | Температура отверждения, °C | Время отверждения, мин | Твердость, отн. ед. | Эластичность, мм | Адгезия, балл | Прочность при ударе, кгс · см, не менее |
|--------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------|------------------|---------------|-----------------------------------------|
| растворитель       | срок хранения | кислотное число (мг NaOH/г) |                             |                        |                     |                  |               |                                         |
| –                  | –             | –                           | 80                          | 60                     | 0,38                | 1                | 0             | 50                                      |
|                    |               |                             | 110                         | 20                     | 0,49                | 1                | 0             | 45                                      |
| Этилцеллозольв     | 1 сут         | 80,7                        | 80                          | 60                     | 0,52                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 1 мес.        | 69,9                        |                             |                        | 0,44                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 3 мес.        | 61,1                        |                             |                        | 0,40                | 2                | 2             | 35                                      |
|                    | 1 сут         | 80,7                        | 110                         | 20                     | 0,53                | 2                | 1             | 40                                      |
|                    | 1 мес.        | 69,9                        |                             |                        | 0,52                | 1                | 1             | 45                                      |
|                    | 3 мес.        | 61,1                        |                             |                        | 0,55                | 1                | 1             | 30                                      |
| Толуол             | 1 сут         | 103,2                       | 80                          | 60                     | 0,54                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 1 мес.        | 108,0                       |                             |                        | 0,53                | 1                | 1             | 45                                      |
|                    | 3 мес.        | 103,1                       |                             |                        | 0,54                | 1                | 1             | 45                                      |
|                    | 1 сут         | 103,2                       | 110                         | 20                     | 0,60                | 1                | 1             | 45                                      |
|                    | 1 мес.        | 108,0                       |                             |                        | 0,58                | 1                | 1             | 45                                      |
|                    | 3 мес.        | 103,1                       |                             |                        | 0,61                | 1                | 1             | 45                                      |
| Этилацетат         | 1 сут         | 117,2                       | 80                          | 60                     | 0,53                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 1 мес.        | 117,9                       |                             |                        | 0,54                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 3 мес.        | 122,1                       |                             |                        | 0,58                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 1 сут         | 117,2                       | 110                         | 20                     | 0,56                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 1 мес.        | 117,9                       |                             |                        | 0,62                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 3 мес.        | 122,1                       |                             |                        | 0,67                | 1                | 1             | 50                                      |
| Бутилацетат        | 1 сут         | 105,7                       | 80                          | 60                     | 0,55                | 1                | 1             | 45                                      |
|                    | 1 мес.        | 111,7                       |                             |                        | 0,53                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 3 мес.        | 114,6                       |                             |                        | 0,55                | 1                | 1             | 45                                      |
|                    | 1 сут         | 105,7                       | 110                         | 20                     | 0,56                | 1                | 1             | 50                                      |
|                    | 1 мес.        | 111,7                       |                             |                        | 0,52                | 1                | 1             | 40                                      |
|                    | 3 мес.        | 114,6                       |                             |                        | 0,58                | 1                | 1             | 50                                      |

Таблица 8

**Свойства покрытий композиций № 7 и 8  
в зависимости от состава вводимого ККК и условий отверждения**

| Номер состава | Количество Э-41Р, % | Температура отверждения, °C | Время отверждения, мин | ККК на ЭА | ККК на БА | Твердость, отн. ед. | Эластичность, мм | Адгезия, балл | Прочность при ударе, кгс · см |
|---------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|-----------|-----------|---------------------|------------------|---------------|-------------------------------|
| 7             | 10,0                | 80                          | 60                     | –         | –         | 0,38                | 1                | 0             | 60                            |
|               |                     |                             |                        | +         | –         | 0,55                | 1                | 0             | 80                            |
|               |                     |                             |                        | –         | +         | 0,53                | 1                | 0             | 65                            |
|               |                     | 110                         | 20                     | –         | –         | 0,50                | 1                | 0             | 50                            |
|               |                     |                             |                        | +         | –         | 0,62                | 1                | 1             | 80                            |
|               |                     |                             |                        | –         | +         | 0,56                | 1                | 1             | 60                            |
| 8             | 18,3                | 80                          | 60                     | –         | –         | 0,42                | 1                | 0             | 90                            |
|               |                     |                             |                        | +         | –         | 0,55                | 1                | 0             | 80                            |
|               |                     |                             |                        | –         | +         | 0,52                | 1                | 0             | 60                            |
|               |                     | 110                         | 20                     | –         | –         | 0,52                | 1                | 1             | 45                            |
|               |                     |                             |                        | +         | –         | 0,67                | 1                | 1             | 50                            |
|               |                     |                             |                        | –         | +         | 0,58                | 1                | 1             | 80                            |

**Свойства покрытий композиции № 7 с введенным ККК на ЭА  
в зависимости от времени хранения лакокрасочного материала и условий отверждения**

| Количество<br>Э-41Р, % | Время хранения<br>композиции с ККК, ч | Температура<br>отверждения,<br>°С | Время отверждения,<br>мин | Твердость,<br>отн. ед. | Эластичность, мм | Адгезия,<br>балл | Прочность<br>при ударе,<br>кгс · см |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|
| 10,0                   | —                                     | 80                                | 60                        | 0,36                   | 1                | 0                | 75                                  |
|                        |                                       | 110                               | 20                        | 0,49                   | 1                | 0                | 75                                  |
|                        | 0                                     | 80                                | 60                        | 0,54                   | 1                | 0                | 75                                  |
|                        |                                       | 110                               | 20                        | 0,57                   | 1                | 1                | 70                                  |
|                        | 12                                    | 80                                | 60                        | 0,53                   | 1                | 0                | 65                                  |
|                        |                                       | 110                               | 20                        | 0,57                   | 1                | 1                | 75                                  |
|                        | 24                                    | 80                                | 60                        | 0,49                   | 1                | 0                | 55                                  |
|                        |                                       | 110                               | 20                        | 0,59                   | 3                | 1                | 85                                  |
|                        | 48                                    | 80                                | 60                        | 0,42                   | 1                | 1                | 35                                  |
|                        |                                       | 110                               | 20                        | 0,53                   | 3                | 2                | 45                                  |

**Заключение.** Применение комбинированного кислотного катализатора на ЭА в модельной композиции № 7, являющейся базовой для рецептуры меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки, позволяет получать при заданных условиях отверждения покрытия с высокими твердостью (0,55–0,62 отн. ед.) и ударной прочностью (80 кгс · см).

«Время жизни» лакокрасочной композиции с разработанным комбинированным катализатором составляет не менее 12 ч, т. е. в этот период времени ее можно использовать для по-

лучения покрытий с требуемым комплексом прочностных свойств.

### Литература

1. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.
2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: Пэйн-Медиа, 2007. – 548 с.

А. Л. Шутова, аспирант; И. К. Лещинская, инженер; Е. Н. Моргулец, аспирант;  
А. А. Мартинкевич, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

### РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ГРУНТОВКИ УСКОРЕННОЙ СУШКИ

The article is devoted to the development of formulation of the accelerated drying alkyd paint primer with necessary technological and technical characteristics. The influence of qualitative and quantitative composition of a pigment part and a pigment/binder ratio on the drying time of the coating, coating properties and water, diesel fuel and mineral oil resistance has been investigated. Anticorrosive properties of the primer are increase as a result of a complex of factors: chemical and electrochemical reactions, barrier effect of a filler.

**Введение.** Самым опасным видом разрушения конструкционных материалов и изделий, изготовленных из различных металлов, считается коррозия.

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность защитных покрытий, в частности грунтовок, которые выступают неотъемлемой частью систем покрытий, используемых для защиты от коррозии различных изделий и конструкций. Располагаясь в качестве промежуточного слоя на границе раздела подложка – покрытие, они должны обеспечивать стабильность защитных свойств и тем самым продолжительность эксплуатации комплексного лакокрасочного покрытия [1].

**Основная часть.** С каждым годом требования к грунтовкам возрастают. Сегодня они должны не только сочетать отличные защитные свойства, но также способствовать экономии энергии: отверждаться в естественных условиях в течение не более 20 мин. Для удовлетворения таких жестких требований по времени отверждения при тщательно подобранных сиккативах можно использовать алкидностирольную смолу «ХимАлкид 40/60» (производитель ЧП «Химпоставщик», Украина). Она представ-

ляет собой раствор в ксилоле глифталевого алкида средней жирности модифицированного маслом и стиролом.

В ходе исследовательских работ была разработана лакокрасочная композиция, содержащая:

- 1) пленкообразователь – алкидностирольная смола «ХимАлкид 40/60»;
- 2) пигмент – железоксидный красный;
- 3) растворитель – *о*-ксилол/сольвент (1/1);
- 4) кобальтовый и циркониевый сиккатив.

Образцы грунтовки после доведения растворителем до рабочей вязкости 23–27 с по ВЗ-4 при  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  наносили методом пневматического распыления на подготовленные стандартные подложки специального назначения, сушили при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Качественные показатели разработанной грунтовки и свойства полученных покрытий представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что разработанный лакокрасочный материал на основе алкидностирольной смолы «ХимАлкид 40/60» обладает хорошим комплексом свойств. Использование данного пленкообразователя позволило получить быстрое отверждение при естественных условиях и высокий уровень прочностных характеристик.

Таблица 1

Качественные показатели разработанной лакокрасочной композиции

| Показатель                                                                                                                                             | Нормативная документация | Единица измерения | Значение показателей |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|
| Доля нелетучих веществ (после выдержки лакокрасочного материала при $125^\circ\text{C}$ в течение 1 ч)                                                 | ГОСТ 17537-72            | %                 | $57 \pm 2$           |
| Время высыхания на стекле при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ :                                                                                             | ГОСТ 19007-73            | мин               | 5                    |
| – от пыли                                                                                                                                              |                          |                   | 10                   |
| – на отлип                                                                                                                                             |                          |                   | 13                   |
| – на пригодность к монтажу                                                                                                                             |                          |                   |                      |
| Адгезия к стали, не более                                                                                                                              | ГОСТ 15140-78            | балл              | 1                    |
| Прочность при изгибе, не более                                                                                                                         | ГОСТ 6806-73             | мм                | 1                    |
| Ударная прочность покрытия, не менее                                                                                                                   | ГОСТ 4765-73             | кгс · см          | 50                   |
| Твердость пленки «по стеклу» после сушки лакокрасочного материала при $20^\circ\text{C}$ в течение 48 ч, не менее (при толщине сухой пленки 20–25 мкм) | ГОСТ 5233-67             | отн. ед.          | 0,35                 |
| Стойкость при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ одного сухого слоя материала, не менее:                                                                       | ГОСТ 9.403-80            | сут               | <1                   |
| – к дистиллированной воде                                                                                                                              |                          |                   | 1                    |
| – к дизельному топливу                                                                                                                                 |                          |                   | 10                   |
| – к минеральному маслу                                                                                                                                 |                          |                   | 10                   |

Однако стойкость покрытия к статическому действию дистиллированной воды составляет менее 1 сут, этого недостаточно для долговременной защиты металлических изделий от коррозии. На машиностроительных заводах требование по водостойкости грунтовочных покрытий составляет 3–10 сут. Используемый пленкообразователь позволяет получить покрытия с хорошим комплексом технологических и эксплуатационных свойств, но не обеспечивает необходимой водостойкости.

Водостойкость зависит не только от природы пленкообразователя, важное значение имеет и пигментная часть: ее качественный и количественный состав, соотношение пигмент/пленкообразователь. Следовательно, задача состоит в повышении стойкости покрытий к действию воды за счет изменения состава пигментной части лакокрасочной композиции, введения специальных наполнителей, подбора соотношения пигмент/пленкообразователь при сохранении достигнутых показателей качества лакокрасочного материала и прочностных характеристик покрытий.

При составлении лакокрасочных композиций использовали следующие пигменты и наполнители: железоксидный красный; фосфат цинка; цинковые белила; тетраоксихромат цинка; тальк.

Составы пигментных частей лакокрасочных композиций и их эксплуатационные свойства

представлены в табл. 2 и 3, результаты испытаний полученных покрытий на стойкость к статическому воздействию жидкостей – в табл. 4.

Присутствие в пигментной части красного железоксидного пигмента, который не является антикоррозионным, обусловлено его хорошей укрывистостью и низкой стоимостью. Кроме того, он образует прочные связи пигмент – пленкообразователь, что способствует повышению защитных свойств покрытия.

Фосфат цинка имеет пластинчатые частицы и обладает электрохимическим защитным действием, что позволяет ему одновременно с функцией ингибитора коррозии обеспечить защиту металла за счет барьерного эффекта. Наполнитель тальк гидрофобен, хорошо совмещается с пленкообразователями и снижает водопроницаемость покрытия [1]. Однако введение талька и фосфата цинка не привело к повышению водостойкости покрытия.

Добавление цинковых белил и увеличение пигментной части до 40% в рецептуре позволило повысить стойкость к статическому воздействию воды до 1 сут (состав 7). Цинковые белила проявляют ингибирующее действие, основанное на его способности реагировать с кислотными стимуляторами коррозии и поддерживать в покрытии щелочной pH. Обычно они применяются с хроматами.

Таблица 2

Состав пигментных частей лакокрасочных композиций

| Компонент                     | Количество в рецептуре, % |       |       |       |        |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5      | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
| Пигмент железоксидный красный | 23,77                     | 10,00 | 4,00  | 10,56 | 11,885 | 8,98  | 15,04 | 15,04 | 10,00 | 8,75  | 5,75  | 10,75 |
| Фосфат цинка                  | –                         | 6,00  | 12,00 | 10,56 | 11,885 | 4,75  | 8,04  | –     | 10,84 | –     | –     | –     |
| Цинковые белила               | –                         | –     | –     | –     | –      | 3,26  | 5,52  | 5,52  | 4,52  | 3,95  | 12,46 | 10,00 |
| Тетраоксихромат цинка         | –                         | –     | –     | –     | –      | –     | –     | 8,04  | 4,64  | 13,55 | 8,04  | 8,04  |
| Тальк                         | –                         | 4,00  | 4,00  | –     | –      | 6,78  | 11,40 | 11,40 | 10,00 | 8,75  | 8,75  | 7,00  |
| <i>Итого</i>                  | 23,77                     | 20,00 | 20,00 | 21,12 | 23,77  | 23,77 | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 35,00 | 35,00 | 35,79 |

Таблица 3

Зависимость свойств покрытий от состава и количества пигментной части

| Состав композиции | Время отверждения, мин |           | Твердость покрытия, отн. ед. | Адгезия покрытия, балл | Прочность покрытия при изгибе, мм | Ударная прочность покрытия, кгс · см |
|-------------------|------------------------|-----------|------------------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
|                   | 1 степень              | 3 степень |                              |                        |                                   |                                      |
| 1                 | 7                      | 12        | 0,31                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 2                 | 7                      | 11        | 0,30                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 3                 | 8                      | 12        | 0,30                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 4                 | 7                      | 11        | 0,32                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 5                 | 8                      | 13        | 0,29                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 6                 | 8                      | 12        | 0,40                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 7                 | 7                      | 8         | 0,44                         | 0                      | 2                                 | 50                                   |
| 8                 | 6                      | 13        | 0,40                         | 0                      | 2                                 | 50                                   |
| 9                 | 7                      | 13        | 0,38                         | 0                      | 4                                 | 50                                   |
| 10                | 6                      | 13        | 0,35                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 11                | 7                      | 14        | 0,37                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |
| 12                | 6                      | 13        | 0,37                         | 0                      | 1                                 | 50                                   |

Таблица 4

**Результаты испытаний покрытий на стойкость к статическому воздействию жидкостей**

| Состав | Стойкость покрытия при (20 ± 2)°С к статическому воздействию (ГОСТ 9.403-80), сут |                    |                    |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
|        | воды                                                                              | дизельного топлива | минерального масла |
| 1      | <1                                                                                | 1                  | 10                 |
| 2      | <1                                                                                | 1                  | 10                 |
| 3      | <1                                                                                | 1                  | 10                 |
| 4      | <1                                                                                | 1                  | 10                 |
| 5      | <1                                                                                | 1                  | 10                 |
| 6      | <1                                                                                | 1                  | 10                 |
| 7      | 1                                                                                 | 1                  | 10                 |
| 8      | 10                                                                                | 1                  | 10                 |
| 9      | 1                                                                                 | 1                  | 10                 |
| 10     | 9                                                                                 | 1                  | 10                 |
| 11     | 9                                                                                 | 1                  | 10                 |
| 12     | 10                                                                                | 1                  | 10                 |

Антикоррозионное действие хроматных пигментов обусловлено протеканием химических и электрохимических реакций. Защита металла обеспечивается за счет пассивации в катодной области и образования пленки гидроксидов металлов на поверхности подложки в результате реакции хромат-ионов с ионами металла [1]. Замена фосфата цинка на тетраоксихромат цинка (количество пигментной части 40%) приводит к повышению водостойкости до 10 сут.

Известно, что эффективность хроматных пигментов определяется их растворимостью и рН коррозионной среды под лакокрасочным материалом. Фосфаты изменяют их растворимость и способствуют образованию хорошо растворимого хромата, в результате чего в водной вытяжке смеси пигментов при анодной поляризации сталь подвергается коррозии значительно медленнее [2]. Покрытия на основе состава 9, который сочетает тетраоксихромат

и фосфат, показали водостойкость 1 сут. Наилучшую водостойкость дают покрытия на основе состава 8 (10 сут).

Увеличение пигментной части до 40% загрузочной рецептуры привело к ухудшению прочности покрытия при изгибе, что объясняется недостаточным количеством пленкообразователя, высоким напряжением внутри покрытия. В связи с этим в составах 10–12 уменьшали количество пигментной части на 5% и варьировали количественные соотношения железооксидного красного, цинковых белил, тетраоксихромата цинка и наполнителя талька. Покрытия состава 12 характеризуются наилучшей водостойкостью (10 сут), все остальные свойства также соответствуют необходимым требованиям.

**Закключение.** Таким образом, полученное в результате исследований сочетание пигментов железооксидного красного (10,75%), цинковых белил (10,00%), тетраоксихромата цинка (10,04%) и наполнителя талька (7,00%) позволило повысить водостойкость покрытий лакокрасочных композиций на основе алкидно-стирольной смолы «ХимАлкид 40/60» до 10 сут и сохранить ранее достигнутые показатели по времени отверждения, адгезии, твердости, ударной прочности покрытия. Данное сочетание пигментов и наполнителей приводит к повышению антикоррозионных свойств грунтовок в результате комплекса действующих факторов: химические и электрохимические реакции, барьерный эффект пластинчатых частиц наполнителя.

#### Литература

1. Дринберг, А. С. Антикоррозионные грунтовки / А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко, Т. В. Калинская. – СПб.: НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. – 168 с.
2. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.



Е. Н. Моргулец, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;  
И. А. Гончарова, ст. науч. сотрудник Института микробиологии НАН Беларуси

### ВЛИЯНИЕ ОРГАНОРАСТВОРИМЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, ПИГМЕНТОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФУНГИТОКСИЧНОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

The influence of binders, pigments and fillers on fungitoxicity of coating has been studied. It is established, that the investigated binders have no ability to inhibit fungi growth completely. Introduction of pigments and fillers in a composition on the base of natural drying oil improves biostability of coatings. Postchlorinated polyvinyl chloride, Laroflex, AcroChim, NC-218 and PPh-283 mixed with all of researched pigments and fillers have not shown fungitoxic properties. Pigmentation of alkyd resins PPh-060 and GPh-01 has been determined to change bioresistance of coatings insignificantly.

**Введение.** Плесневые поражения лакокрасочных покрытий – одна из часто встречающихся проблем строителей, служб жилищно-коммунального хозяйства, а также жильцов новостроек и старых квартир. Для борьбы с плесневыми повреждениями, кроме устранения причины появления плесневых грибов, целесообразно использовать фунгицидные лакокрасочные материалы. На рынке представлен широкий ассортимент различных антисептиков, пропиток, грунтовок и красок с биоцидными добавками отечественных и зарубежных производителей. К сожалению, имеющаяся продукция зачастую не обладает заявленными свойствами. Кроме того, в последнее время наблюдается тенденция ужесточения экологических и медицинских требований к лакокрасочной промышленности и индустрии биоцидов. Это привело к тому, что использование многих высокоэффективных препаратов в составе лакокрасочных материалов ограничено или запрещено. В настоящее время разработка лакокрасочных материалов с биоцидными свойствами осуществляется по нескольким направлениям. Одно из них – разработка новых активных веществ, хотя этот путь весьма дорогостоящий, так как только стоимость регистрации пленочных биоцидов составляет порядка 3–4 млн. евро. Другой путь (инновационный) – обеспечение защитного механизма для активного вещества, например, адсорбцией на цеолитовом и кремниевом носителях [1]. Наконец, можно увеличить фунгитоксичность пленки за счет правильного подбора компонентов лакокрасочного материала. Это позволит не прибегать или свести к минимуму использование фунгицидов.

**Основная часть.** Цель данной работы состояла в изучении влияния связующих, пигментов и наполнителей на стойкость лакокрасочного покрытия по отношению к плесневым грибам. Критерием биостойкости служила фунгитоксичность.

Выбор пленкообразователей был обусловлен, с одной стороны, их химическим строени-

ем, с другой – физическими свойствами как в неотвержденном, так и в отвержденном состоянии (набухаемость, влагоемкость, твердость, гладкость поверхности, пористость и др.). 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 [2]. Такие пленки получают при использовании лакокрасочных композиций на основе полуфабрикатных смол НЦ-218, ПФ-060, ГФ-01, ПФ-283, олифа оксоль марки ПВ, Ларофлекс, ПСХ-ЛС, АкроХим.

НЦ-218 содержит коллоксилин, алкидную смолу, фосфатный пластификатор и нежелатинизирующий пластификатор.

ПФ-060 – раствор в летучих органических растворителях пентафталевой смолы, модифицированной соевым маслом.

ГФ-01 – раствор глифталевой смолы на основе высыхающих растительных масел в летучих органических растворителях.

ПФ-283 – раствор в летучих органических растворителях пентафталевой смолы, модифицированной канифолью.

Олифа оксоль марки ПВ представляет собой раствор окисленного растительного масла и сиккативов в уайт-спирите.

Ларофлекс – сополимер, содержащий 75% винилхлорида, 25% винилизобутилового эфира и около 44% хлора.

ПСХ-ЛС – дополнительно хлорированный поливинилхлорид, содержание хлора 64%.

АкроХим – 50%-ный раствор стирол-акрилового сополимера в смеси уайт-спирита и бутилацетата.

В качестве объектов исследования выступали модельные системы, содержащие 3 мас. ч. связующего и 1 мас. ч. пигмента, а также в качестве контроля – пленкообразователи без пигмента.

Образцы готовили путем диспергирования пигмента в пленкообразователе. Полученную смесь наносили на полимерную подложку (для избежания влияния окрашенной поверхности на фунгитоксичность покрытия), сушили при 20°C до образования пленки.

Для определения фунгитоксичности лакокрасочных покрытий использовали экспресс-метод «агаровая сетка», разработанный в Институте микробиологии НАН Беларуси [3]. Критерием оценки служила лаг-фаза гриба (время от постановки опыта до начала активного роста) на покрытии в присутствии источника питания. В качестве тест-культуры использовали *Aspergillus niger*, у которого массовое прорастание спор в благоприятных условиях наблюдалось уже через 1 сут.

Изучение влияния пленкообразователей на рост *A. niger* показало, что полуфабрикатные смолы НЦ-218, ПФ-060, ГФ-01, олифа незначительно тормозили прорастание грибных спор, остальные были практически индифферентны по отношению к плесневым грибам (рис. 1).

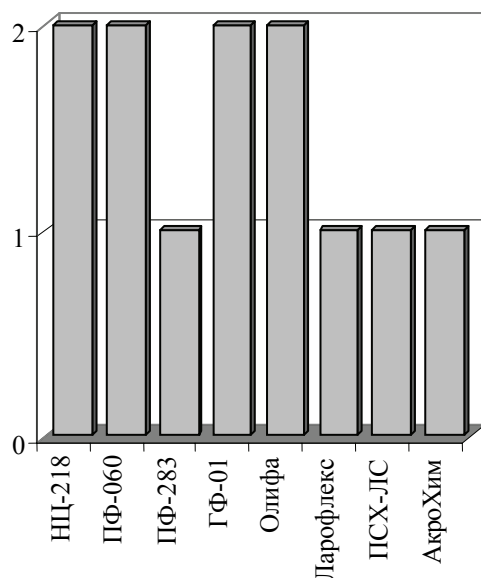


Рис. 1. Лаг-фаза (сут) гриба *A. niger* на пленках связующих

При модификации полимерных смол растительными маслами улучшаются технологические свойства получаемых при этом лаков и эмалей, но снижается грибостойкость защитных покрытий в связи со сравнительно невысокой стойкостью к плесневым грибам модифицирующих компонентов, что было отмечено в ходе проведения исследования.

Наличие пигментов, за исключением литопона, в композициях на основе олифы повысило биозащитные свойства покрытий. Введение охры в систему значительно увеличило фунгитоксичность покрытия, лаг-фаза тест-культуры составила 7 сут. В составах, содержащих сульфид цинка, красный и желтый железоксидные пигменты, задержка

прорастания спор была довольно значительной (5 сут). Меньше повлияли на биостойкость пленки диоксид титана и оксид цинка, лаг-фаза составила 4 суток.

Установлено [2], что канифоль обладает повышенной стойкостью к микробиологическим повреждениям, что связано с присутствием в ее составе терпенов, обладающих биоцидными свойствами. Однако, как показали проведенные исследования, при использовании канифоли в качестве модифицирующей добавки в алкидном лаке ПФ-283 биостойкость полимерной пленки снижается даже по сравнению с алкидным лаком, модифицированным менее биостойкими соевым маслом. Причиной этого явления может быть стимуляция роста микроорганизмов низкими концентрациями веществ с биоцидными свойствами, к которым и относятся терпены.

Существенное влияние на биостойкость лакокрасочных покрытий могут оказывать пигменты и наполнители [4]. Результаты испытаний на основе исследованных пленкообразователей с добавлением в соотношении 3 : 1 пигментов показали, что наибольшее влияние на фунгитоксичность покрытия оказало пигментирование олифы (табл. 1).

Введение исследуемых пигментов, за исключением оксида цинка, в композицию на основе смолы НЦ-218 ослабило биозащитные свойства покрытий. В композициях на основе нитроцеллюлозного лака со всеми пигментами задержка прорастания спор практически отсутствовала, через 2 сут на всех образцах, кроме системы, содержащей оксид цинка, начался активный рост гриба и спорообразование. В варианте с оксидом цинка наблюдалась иная картина: массовое прорастание спор наблюдалось уже через 2 сут, однако дальнейший рост гриба полностью ингибировался в течение всего периода проведения испытаний.

В покрытиях на основе алкидных смол со всеми пигментами полного подавления роста гриба не наблюдалось. Диоксид титана, оксид цинка и литопон ухудшили биозащитные свойства покрытий на основе ПФ-060 и ГФ-01, лаг-фаза тест-культуры составила 1 сут. Введение сульфида цинка, охры, железоксидных пигментов, свинцового крона в глифталевый пленкообразователь положительно сказалось на фунгитоксичности покрытия, лаг-фаза увеличилось с 2 до 3 сут. Наличие пигментов в композициях на основе смолы ПФ-283 не повлияло на токсичность покрытий по отношению к плесневым грибам.

Практически все исследуемые пигменты, за исключением оксида цинка, не оказали воздействия на фунгитоксичность покрытий на основе хлорсодержащих смол, лаг-фаза *A. niger* составила 1 сут. В покрытии на основе ПСХ-ЛС с оксидом цинка споры проросли через 1 сут и оставались в неизменном виде в течение всего

периода испытаний, на основе Ларофлекса с оксидом цинка споры проросли через 1 сут, а спорообразование началось лишь на 6 сут.

Пигменты не повлияли на биозащитные свойства покрытий на основе связующего АкроХим: ингибирование роста гриба не наблюдалось.

Известно [2, 4], что оксид цинка, сульфид цинка и литопон обладают биоцидными свойствами. В ходе проведения эксперимента покрытия, содержащие данные пигменты, не показали высоких биозащитных свойств. Однако при соотношении 3 мас. ч. пленкообразователя и 1 мас. ч. оксида цинка на покрытиях на основе смол ПСХ-ЛС, Ларофлекс и НЦ-218 наблюдалась задержка спорообразования.

Введение всех исследуемых наполнителей в композицию на основе нитроцеллюлозного лака снизило фунгитоксичность наполненного покрытия по сравнению с пленкой связующего, лаг-фаза сократилась с 2 до 1 сут (табл. 2).

Присутствие наполнителей в композициях на основе алкидных смол практически не изменило фунгитоксичности покрытий. Тальк, слюда и каолин незначительно увеличили лаг-фазу гриба на покрытиях на основе ПФ-060 с 2 до 3 сут.

Значительное ингибирование роста гриба покрытию обеспечило введение барита в композицию на основе олифы, лаг-фаза составила 7 сут. Тальк и омиокарб повысили фунгитоксичность покрытия на основе олифы, лак-фаза увеличилась с 2 до 6 сут. Введение слюды, каолина и мела незначительно отразилось на биозащитных свойствах пленок, лаг-фаза составила 3–4 сут.

Не изменилась токсичность по отношению к плесневым грибам наполненных пленок на основе хлорсодержащих смол и стирол-акрилового сополимера по сравнению с ненаполненными.

Наибольшую фунгитоксичность среди исследуемых модельных систем показали покрытия на основе олифы с охрой и баритом. На рис. 2 представлены зависимости лаг-фазы гриба от содержания пигмента и наполнителя в композиции.

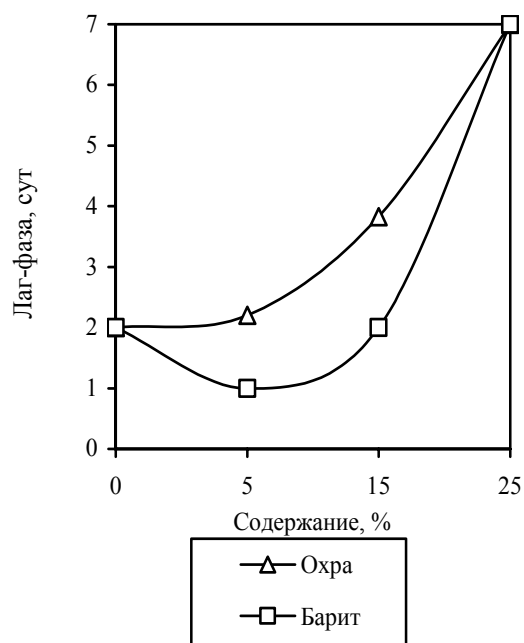


Рис. 2. Влияние содержания охры и барита на фунгитоксичность покрытия на основе натуральной олифы

Увеличение количества охры в композиции постепенно повышает биостойкость покрытия. При 5–15%-ном содержании барита в лакокрасочном составе биозащитные свойства покрытия снижаются, однако при дальнейшем увеличении концентрации наполнителя токсичность пленки по отношению к плесневым грибам повышается.

Максимальное ингибирование роста гриба (7 сут) на покрытиях достигается при наличии охры и барита в количестве 25%.

Таблица 1

Длительность лаг-фазы (сут) *A. niger* на покрытиях, содержащих пигменты

| Пленкообразователь | Диоксид титана | Оксид цинка | Сульфид цинка | Литопон | Охра | Железо-оксидный желтый | Железо-оксидный красный | Крон свинцовый желтый |
|--------------------|----------------|-------------|---------------|---------|------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| НЦ-218             | 1              | 7           | 1             | 1       | 1    | 1                      | 1                       | 1                     |
| ПФ-060             | 1              | 1           | 2             | 1       | 3    | 2                      | 2                       | 2                     |
| ПФ-283             | 1              | 1           | 1             | 1       | 1    | 1                      | 1                       | 1                     |
| ГФ-01              | 1              | 1           | 3             | 1       | 3    | 3                      | 3                       | 3                     |
| Олифа              | 4              | 4           | 5             | 2       | 7    | 5                      | 5                       | 3                     |
| Ларофлекс          | 1              | 5           | 1             | 1       | 1    | 1                      | 1                       | 1                     |
| ПСХ-ЛС             | 1              | 7           | 1             | 1       | 1    | 1                      | 1                       | 1                     |
| АкроХим            | 1              | 1           | 1             | 1       | 1    | 1                      | 1                       | 1                     |

Таблица 2

Длительность лаг-фазы (сут) *A. niger* на покрытиях, содержащих наполнитель

| Пленко-образователь | Тальк | Слюда | Каолин | Мел | Барит | Омиокарб |
|---------------------|-------|-------|--------|-----|-------|----------|
| НЦ-218              | 1     | 1     | 1      | 1   | 1     | 1        |
| ПФ-060              | 3     | 3     | 3      | 2   | 2     | 2        |
| ПФ-283              | 1     | 1     | 1      | 1   | 1     | 1        |
| ГФ-01               | 2     | 2     | 2      | 2   | 2     | 2        |
| Олифа               | 6     | 3     | 4      | 4   | 7     | 6        |
| Ларофлекс           | 1     | 1     | 1      | 1   | 1     | 1        |
| ПСХ-ЛС              | 1     | 2     | 1      | 1   | 1     | 1        |
| АкроХим             | 1     | 1     | 1      | 1   | 1     | 1        |

**Закключение.** Таким образом, проведенные исследования показали, что связующие НЦ-218, ПФ-060, ПФ-283, ГФ-01, олифа оксоль марки ПВ, Ларофлекс, ПСХ-ЛС, АкроХим не обладают способностью полностью ингибировать рост плесневых грибов.

Введение пигментов и наполнителей в композицию на основе олифы оксоль марки ПВ повышает биозащитные свойства покрытий. Содержание охры и барита в лакокрасочной композиции в количестве 25% максимально ингибирует рост *A. niger* на покрытии.

Хлорсодержащие смолы, а также смолы АкроХим, НЦ-218 и ПФ-283 со всеми исследуемыми пигментами и наполнителями не показали фунгитоксичных свойств. Пигментирование алкидных смол ПФ-060 и ГФ-01 незначительно варьировало биостойкость покрытий.

**Литература**

1. Вундер, Т. Пленочные биоциды для фасадных покрытий: новые решения на базе известных активных веществ / Т. Вундер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 4. – С. 16–24.
2. Ильичев, В. Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В. Д. Ильичев, М. В. Горленко. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
3. 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 медицинской микологии, Москва, 24–25 марта 2005 г.: в 7 т. / Нац. акад. микологии. – Москва, 2005. – Т. 5. – С. 61–63.
4. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.

Э. Т. Крутько, профессор; И. Н. Прокопчук, специалист концерна «Белнефтехим»

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

The paper is devoted to the elaboration of fast drying alkyd enamel, protective waterproof coatings on the basis of polyimides and epoxy oligomers in the systems preventing corrosion of engineering and hydrotechnical equipment, port buildings, sea technics, maintained on the open air and undergoing temperature waving, constant or periodical impact of moisture and water. Proposed compositions show reduction of water absorption, sufficient adhesion and water resistance of formed protective coat.

**Введение.** Лакокрасочные покрытия широко используются для защиты от коррозии различных изделий из черных и цветных металлов, в том числе и автотранспорта. При этом стадия окраски готовых изделий часто является лимитирующей в технологическом процессе, поэтому ее ускорение считается крайне желательным для интенсификации производства в целом. В этой связи разработка быстросохнущих лакокрасочных материалов (ЛКМ) – весьма перспективное научно-практическое направление.

Повышение водостойкости, адгезионной прочности, а следовательно, долговечности формируемого покрытия также являются важными требованиями, предъявляемыми к создаваемым новым ЛКМ.

До сих пор остаются актуальными задачи:

- устранения вредных выбросов и загрязнений, создания безотходных технологий;
- экономии энергоресурсов и материалов;
- сокращения трудозатрат и повышения производительности труда путем механизации и автоматизации технологических процессов;
- повышения качества и долговечности покрытий за счет улучшения свойств лакокрасочных материалов, разработки и внедрения новых прогрессивных технологий, совершенствования методов подготовки поверхности перед окрашиванием.

Кроме того, исключительно важной проблемой является импортозамещение – разработка и последующий выпуск отечественных аналогов импортных лакокрасочных материалов.

В связи со всем вышеупомянутым целью настоящей работы являлась разработка ЛКМ для создания покрытий с повышенной устойчивостью к воздействию воды, химических реагентов, энергетических полей, а также ЛКМ ускоренной сушки, обеспечивающих применение энергосберегающих технологий в машиностроении и строительстве.

**Усовершенствование рецептуры эмали ПФ-115.** Эмали ПФ-115 различных цветов предназначаются для окраски металлических, деревянных и других поверхностей, подвергающихся атмосферным воздействиям, и для окраски внутри помещений.

За основные направления усовершенствования исходной рецептуры эмали ПФ-115 были выбра-

ны: подбор оптимального состава и количества растворителя, подбор оптимального состава и количества сиккативирующих добавок, возможность применения дополнительных добавок, призванных обеспечить снижение времени высыхания.

В результате проведенных усовершенствований удалось сократить время сушки более чем в 12 раз, при этом твердость покрытий увеличилась на 67,7%, контрольные показатели прочности пленки при ударе и адгезии не ухудшились.

Твердость лакокрасочного покрытия определяли с помощью маятникового прибора в соответствии с ISO 1522 и ГОСТ 5233-67. Сущность метода заключалась в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

Определение прочности пленки при ударе, которое основано на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец, было реализовано с помощью прибора «Удар-Тестер». Он предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий, согласно ISO 6272 или ГОСТ 4765-73.

Адгезию пленки определяли методом решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и липкой ленты типа «Скотч» в соответствии с ГОСТ 15140-78 или ISO 2409. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Результаты усовершенствования эмали ПФ-115

| Показатель                                                       | Исходная рецептура ПФ-115 | Усовершенствованная рецептура ПФ-115 |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Время высыхания до степени 3, мин                                | Не более 24 ч             | 87                                   |
| Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед. | 0,100                     | 0,167                                |
| Прочность пленки при ударе по прибору типа У-1, см               | 40,0                      | 42,5                                 |
| Адгезия пленки, балл, не более                                   | 1                         | 1                                    |

Оптимизированная композиция отличается от исходной рецептуры тем, что в качестве растворителя применяется трехкомпонентный растворитель, включающий *о*-ксилол, изобутанол и этилцеллозоль при степени разбавления 20%, а также в качестве сиккативизирующих добавок – 6%-ный раствор октоата кобальта и 12%-ный раствор октоата циркония при общем их количестве 4,0 мас. %.

**Полиимидная композиция для защиты функциональных металлических рисунков.** Разработка относится к композиционным полимерным материалам и может быть использована для получения антикоррозионных влаго- и газозащитных покрытий металлических проводников гибких печатных плат, а конкретно, для изготовления защитного покрытия функциональных металлических рисунков на полиимидной пленке. Целью разработки являлось повышение адгезии к металлическому рисунку.

Поставленная задача была достигнута тем, что в полиимидной композиции для защиты функциональных металлических рисунков, содержащей полиаминокислоту (ПАК) и олигоимид, в качестве олигоимида использовался олигоэпоксимиимидный олигомер, который был получен на основе эпоксидной смолы, модифицированной тетрамаалеамидокислотой (ТМАК).

Применяемая полиаминокислота содержит большое количество концевых amino- и ангидридных групп, амидных и карбоксильных групп. При нагревании композиции возможно протекание реакций взаимодействия активных функциональных групп ПАК: ангидридных, amino-, амидо- и карбоксильных групп с эпоксидными и гидроксильными функциональными группами эпоксидной смолы, а также карбоксильными и амидными группами тетрамаалеамидокислоты, вероятность взаимодействия которых с функциональными группами эпоксидной смолы и ПАК достаточно высока. К тому же при высоких температурах не исключена возможность взаимодействия концевых amino- и амидогрупп ПАК с непредельными связями ТМАК. Все это в совокупности приводит к образованию межцепных сшивок в полимерной матрице и к формированию трехмерной структуры покрытия с повышенной адгезионной прочностью к металлическим проводникам и полиимидной подложке.

Использование предлагаемой полиимидной композиции позволяет получать на полиимидной пленке с нанесенным на нее функциональным металлическим рисунком защитное покрытие с высокой адгезией и хорошей эластичностью, что приводит к повышению коррозионной стойкости функциональных металлических рисунков на полиимидной пленке.

По сравнению с прототипом, содержащим полиаминокислоту и олигоимид на основе *бис*-малеинимида и гидроксиламина, возрастают

эластичность и адгезия (судя по числу перегибов на 180° при радиусе перегиба 0,1 мм) в 5–7 раз, а коррозионная стойкость металлических проводников (судя по падению их удельной электропроводности после пребывания в камере влажности на протяжении 10 сут) примерно в 10 раз.

Следует отметить, что без использования защитного покрытия функциональные медные рисунки на полиимидной пленке выдерживают без отслаивания меди от полиимидной пленки не более 2–2,5 перегибов на 180° при радиусе перегиба 0,1 мм, а удельная электропроводность медного покрытия толщиной 25–30 мкм уменьшается после пребывания в камере влажности в течение 10 сут в 20 раз.

**Водостойкая эпоксидная композиция.** Задачей разработки являлось снижение водопоглощающей способности, повышение водостойкости, адгезионной прочности, а следовательно, долговечности формируемого покрытия из водостойкой эпоксидной композиции, которая может быть использована в системах антикоррозионной защиты металлических поверхностей, подвергающихся постоянному или периодическому воздействию атмосферной влаги или водной среды в процессе эксплуатации (инженерные и гидротехнические установки, портовые сооружения, морская техника).

Поставленная задача была достигнута тем, что в водостойкую эпоксидную композицию, включающую эпоксидную смолу, отвердитель, органический растворитель, дополнительно вводилась тетрамаалеамидокислота.

Экспериментально установлено, что использование любого из компонентов предлагаемой композиции в отдельности либо попарно (тетрамаалеамидокислота и эпоксидный олигомер, тетрамаалеамидокислота и полиамидный олигомер, эпоксидный олигомер и полиамидный олигомер) не обеспечивает улучшения водостойкости формируемого защитного покрытия. Эффект придания эпоксидной композиции защитных свойств, превосходящих по водостойкости, адгезионной прочности и водопоглощающей способности покрытия на основе эпоксидной композиции прототипа, достигается только при использовании всех трех предлагаемых компонентов в совокупности и в установленных экспериментально соотношениях.

Очевидно, использование этих трех компонентов позволяет в условиях отверждения формировать в системе полимера сетчатую структуру, степень структурирования которой определяется количественным соотношением компонентов при их заявляемом качественном составе. Следует отметить, что тетрамаалеамидокислота, помимо активных амидо- и карбоксильных функциональных групп, содержит в своем составе непредельные фрагменты, которые дополнительно могут усиливать адгезион-

ное взаимодействие формируемого покрытия с металлической поверхностью, значительно сказываясь на улучшении защитных свойств полимерного слоя [1].

В процессе отверждения предлагаемой водостойкой эпоксидной композиции, содержащей тетраамлеамидокислоту в качестве модификатора, возможно протекание ряда взаимообусловленных и конкурирующих реакций. Так, тетраамлеамидокислота может усиливать эффект сшивания эпоксидной смолы отвердителем за счет дополнительных реакций взаимодействия амидо- и карбоксильных групп модификатора с эпокси- и гидроксильными группами эпоксидного олигомера.

В результате эти процессы обуславливают более эффективное структурирование в системе предлагаемой олигомерной композиции, формирование более плотной густо сшитой сетчатой структуры покрытия, приводя к улучшению адгезионных свойств, повышению водостойкости, атмосферной влагостойкости и снижению водопоглощения.

В табл. 2 представлены защитные и адгезионные свойства для различных примеров исполнения.

**Заключение.** В результате проведенных усовершенствований рецептуры эмали ПФ-115 удалось снизить время сушки более чем в 12 раз, при этом твердость покрытий увеличилась на 67,7%, контрольные показатели прочности пленки при ударе и адгезии не ухудшились.

Нанесение защитного покрытия из предлагаемой полиимидной композиции значительно улучшает свойства функциональных металлических рисунков: адгезию в 5–7 раз, коррозионную стойкость примерно в 10 раз, эластич-

ность в 11–13 раз, электропроводность после климатических испытаний в 10 раз.

Таблица 2

**Преимущества разработанной водостойкой эпоксидной композиции**

| Параметр                                                   | Показатель                                                                   |     |       |                                |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----|-------|--------------------------------|
|                                                            | Содержание тетраамлеа-<br>мидокислоты в предлагае-<br>мой композиции, мас. % |     |       | Компози-<br>ция про-<br>тотипа |
|                                                            | 1,68                                                                         | 2   | 3,361 |                                |
| Водостойкость<br>при 100°С, ч                              | 18                                                                           | 20  | 30    | 10,5                           |
| Адгезия к ста-<br>ли, см, не более *                       | 10                                                                           | 11  | 16    | 3                              |
| Адгезия к ме-<br>ди, см, не более                          | 9                                                                            | 8   | 12    | 2,5                            |
| Водопоглоще-<br>ние при дос-<br>тижении рав-<br>новесия, % | 0,5                                                                          | 0,7 | 0,4   | 4,0                            |

\* Адгезия определялась методом решетчатых надрезов с обратным ударом в соответствии с ГОСТ 15140–780.

Разработанная водостойкая эпоксидная композиция позволяет снизить водопоглощение покрытий в 10 раз, значительно улучшить водостойкость, адгезию к меди и стали.

**Литература**

1. Чернин, И. З. Эпоксидные полимерные композиции / И. З. Чернин. – М.: Химия, 1982. – 320 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОДЕ

The study of temperature dependence of viscosity of the diluted aqueous solutions of polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG) has been executed. The inherent viscosity and Haggins' constant have been defined for the given systems. The temperature dependences of inherent viscosity and a Haggins' constant have been determined. It has been found out that the intensity of interaction in the polyethylene glycol (PEG) – water system exceeds the intensity of interaction in the polyvinyl alcohol (PVA) – water system. However easing of hydrogen bonds weakening in polymer – solvent systems has been observed under temperatures 35–40°C. It can be determined by cleavage of hydrogen bonds between water and polymer molecules and formation of macromolecules glomuses. Molecular weights of Investigated polymers samples have been determined.

**Введение.** Изучение температурной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров имеет важное значение для понимания физического состояния полимерной молекулы в растворе. Как известно [1], размер полимерной цепи определяется результатом действия противоположных сил. Эти взаимодействия между сегментами полимерной цепи, которые приводят к сворачиванию макромолекулы в клубок, и взаимодействия между сегментами цепи и молекулами растворителя, которые расталкивают сегменты, вызывают разрыхление клубка. В результате этих взаимодействий объем клубка полимера может увеличиваться за счет проникновения в него молекул растворителя. Это приводит к ограничению подвижности в растворе, к увеличению межмолекулярного трения.

Таким образом, на молекулярном уровне вязкость полимерного раствора является мерой гидродинамического объема, т. е. объема, который занимает разрыхленный или набухший молекулярный клубок вместе с захваченным растворителем [1]. Поэтому в «хорошем» растворителе раствор полимера будет более вязким по сравнению с раствором в «плохом» растворителе, а в одном и том же растворителе вязкость раствора полимера будет пропорциональна его молекулярной массе.

Оценку качества растворителя осуществляют по величинам характеристической вязкости и константы Хаггинса [1]. Чем меньше поверхности со-

прикосновения макромолекулы полимера и растворителя, тем меньше характеристическая вязкость. Значение константы Хаггинса самое маленькое в «идеальном» растворителе, и по мере ухудшения качества растворителя она увеличивается.

**Основная часть.** Цель работы состояла в исследовании реологических свойств разбавленных водных растворов карбоцепного полимера – поливинилового спирта (ПВС) и гетероцепного полимера – полиэтиленгликоля (ПЭГ), которые широко используются в различных отраслях народного хозяйства: медицине, пищевой и фармацевтической промышленности и т. д.

Для данных объектов исследования были определены значения кинематической вязкости  $\nu$  при температурах 20, 25, 30, 40, 45°C. Измерения вязкости проводили для 5–7 различных концентраций полимера. Согласно методике, описанной в [2, 3], навеску полимера взвешивали с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г и растворяли в мерной колбе объемом 50 мл. Концентрация исследуемых растворов составляла 2–18 г/дл. Растворы готовили на водяной бане в течение не менее 2–4 ч для ПЭГ и 16–18 ч для ПВС. Измерения проводили в вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра  $d = 0,34$  мм, помещенном в термостат. Время термостатирования составляло не менее 15 мин. Время истечения измерялось с точностью  $\pm 0,2$  с. Математическая обработка данных проводилась в пакете Mathcad. Полученные значения кинематической вязкости представлены в таблице.

Таблица

Значения кинематической вязкости растворов ПЭГ и ПВС при различных температурах

| Концентрация ВМС<br>в растворе, г/дл | Значения кинематической вязкости при температурах |       |       |       |       |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | 20°C                                              | 25°C  | 30°C  | 40°C  | 45°C  |
| Система ПВС – вода                   |                                                   |       |       |       |       |
| 0                                    | 1,004                                             | 0,89  | 0,796 | 0,654 | 0,598 |
| 0,217                                | –                                                 | 1,039 | 0,926 | 0,752 | 0,685 |
| 0,299                                | –                                                 | 1,104 | 0,982 | 0,794 | 0,723 |
| 0,519                                | 1,478                                             | 1,30  | 1,152 | 0,929 | 0,84  |
| 0,743                                | 1,738                                             | 1,525 | 1,346 | 1,072 | 0,983 |
| 0,877                                | 1,935                                             | 1,694 | 1,48  | 1,177 | 1,07  |
| 1,022                                | 2,142                                             | 1,881 | 1,637 | 1,288 | 1,159 |
| 1,139                                | 2,342                                             | 2,031 | 1,778 | 1,397 | 1,256 |



| Концентрация ВМС<br>в растворе, г/дл | Значения кинематической вязкости при температурах |       |       |       |       |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | 20°C                                              | 25°C  | 30°C  | 40°C  | 45°C  |
| Система ПЭГ – вода                   |                                                   |       |       |       |       |
| 0                                    | –                                                 | 0,88  | 0,798 | 0,654 | 0,597 |
| 0,1                                  | –                                                 | 0,888 | 0,809 | 0,664 | 0,606 |
| 0,396                                | –                                                 | 0,925 | 0,842 | 0,687 | 0,628 |
| 0,801                                | –                                                 | 0,978 | 0,887 | 0,724 | 0,662 |
| 1,698                                | –                                                 | 1,105 | 1,001 | 0,813 | 0,738 |
| 2,08                                 | –                                                 | 1,163 | 1,051 | 0,852 | 0,774 |

На основе значений вязкостей  $\eta$ , согласно [4, 5], определяли относительную вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_i}{t_0},$$

где  $t_i$  – время истечения раствора, с;  $t_0$  – время истечения растворителя (воды).

Далее рассчитывали приведенную вязкость, используя следующее соотношение:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{t_i - t_0}{t_0 C},$$

где  $C$  – концентрация раствора, г/дл.

Затем строили концентрационную зависимость  $\eta_{\text{прив}} = f(C)$ , которая обрабатывалась по методу наименьших квадратов. Экстраполяцией зависимости  $\eta_{\text{прив}} = f(C)$  к нулевому значению концентрации определяли характеристическую вязкость  $[\eta]$  и тангенс угла наклона. Коэффициент корреляции составлял не менее 0,96. Константу Хаггинса  $K_x$  рассчитывали на основе следующей зависимости:

$$K_x = \frac{\text{tg}(\alpha)}{[\eta]^2},$$

где  $\text{tg}(\alpha)$  – тангенс угла наклона  $\eta_{\text{прив}} = f(C)$ .

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  связывается с двумя функциями вязкости двумя уравнениями Хаггинса и Крамера соответственно [1, 5, 6]:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + K_x [\eta]^2 C,$$

$$\frac{\ln(\eta_{\text{уд}})}{C} = [\eta] + K_{\text{кр}} [\eta]^2 C$$

где  $K_x$  и  $K_{\text{кр}}$  – константы Хаггинса и Крамера соответственно для данной системы полимер – растворитель – температура. Как видно из рис. 1, значения параметра  $[\eta]$ , вычисленного на основе приведенных зависимостей для одной и той же системы, совпадают.

На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости характеристической вязкости и констант Хаггинса для исследуемых систем. Согласно графическим данным, величина ха-

рактеристической вязкости, которая связывается с гидродинамическим сопротивлением потоку [6], для ПЭГ значительно меньше, чем для ПВС. С ростом температуры параметр  $[\eta]$  уменьшается для обеих исследуемых систем. Однако для растворов ПВС повышение температуры вызывает снижение сопротивления потоку в большей степени.

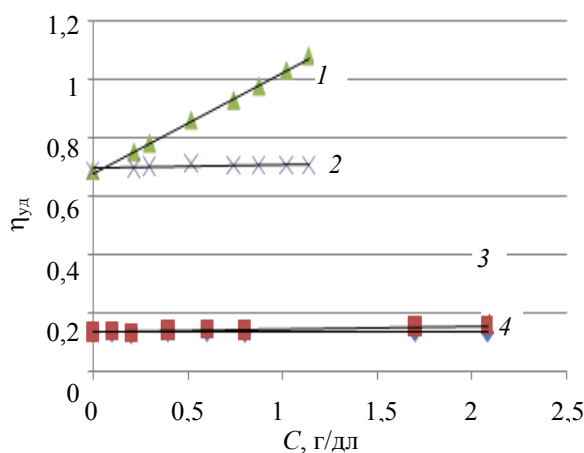


Рис. 1. Определение  $[\eta]$  для систем ПВС – вода (1, 2) и ПЭГ – вода (3, 4) по уравнению Хаггинса (1, 3) и по уравнению Крамера (2, 4) при 30°C

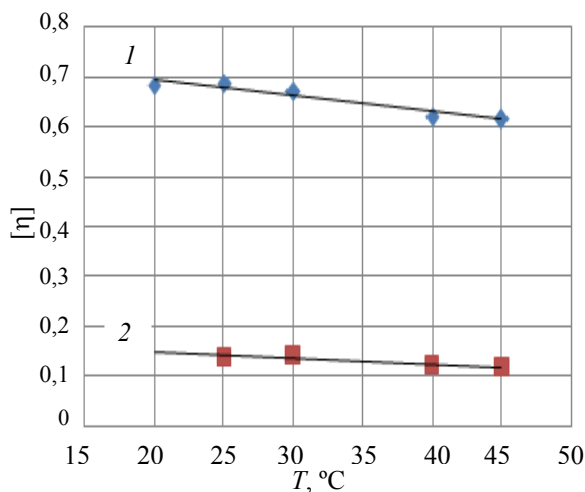


Рис. 2. Зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от температуры:  
1 – для системы ПВС – вода;  
2 – для системы ПЭГ – вода

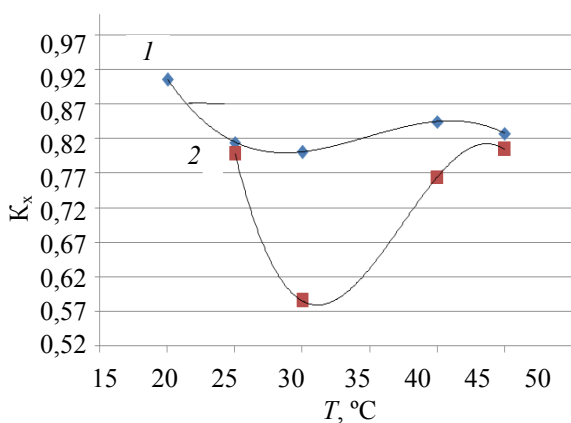


Рис. 3. Зависимости константы Хаггинса от температуры:

1 – для системы ПВС – вода;  
2 – для системы ПЭГ – вода

Это подтверждают значения энергии активации вязкого течения растворов полимеров, рассчитанные согласно [6, 7] и составляющие для растворов ПЭГ – 15,93–16,72 кДж/моль, для ПВС – 17,53–19,34 кДж/моль.

Как известно [4, 8], константа Хаггинса характеризует интенсивность взаимодействия макромолекул с растворителем. Следовательно, согласно данным рис. 3, взаимодействие в системе ПЭГ – вода интенсивнее, чем в системе ПВС – вода.

Однако взаимодействие макромолекул ПВС с растворителем мало изменяется с повышением температуры, а для системы ПЭГ – вода эта зависимость носит более сложный характер.

Наибольшее взаимодействие наблюдается при 30°C, что, по-видимому, связано с образованием более рыхлого клубка макромолекулы (макромолекула приобретает более линейную конформацию) и облегчением доступа молекул воды к кислороду эфирных групп для образования водородных связей. Дальнейшее увеличение температуры ослабляет водородные связи между молекулами полимера и воды, возрастает вероятность сворачивания макромолекулы в клубок и, соответственно, снижения поверхности контакта макромолекулы с молекулами воды. Такое поведение характерно для систем с нижней критической температурой растворения. На основании характеристических вязкостей были рассчитаны молекулярные массы полимеров с использованием уравнения Марка – Куна – Хаувинка [9]:

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

где  $K$ ,  $a$  – константы (Марка – Куна – Хаувинка) для данной системы полимер – растворитель;  $M$  – молекулярная масса полимера.

Согласно [9], константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка  $K$  и  $a$  для ПВС составляют  $2 \cdot 10^{-4}$  дл/г и 0,77 соответственно, а для ПЭГ –  $2,4 \cdot 10^{-4}$  дл/г и 0,73 соответственно. Следовательно, средневесовая молекулярная масса  $M_w$  для ПВС равна 40 000, а для ПЭГ – 5000.

**Заключение.** В данной работе на основе исследования кинематической вязкости разбавленных водных растворов ПВС и ПЭГ были определены характеристическая вязкость и константы Хаггинса, анализ которых позволил уточнить конформации макромолекул водорастворимых полимерных соединений.

### Литература

1. Гаварикер, В. Р. Полимеры / В. Р. Гаварикер, Н. В. Висванатхан, Дж. Шридхар; пер. с англ.; под ред. В. А. Кабанова. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
2. Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов [и др.]. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
3. Цянь Жэнь Юань. Определение молекулярных весов полимеров / Цянь Жэнь Юань; пер. с кит.; под ред. С. Р. Рафикова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 236 с.
4. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. – М.: Наука, 1964. – 720 с.
5. Рафиков, С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
6. Северс, Э. Т. Реология полимеров / Э. Т. Северс. – М.: Химия, 1966. – 200 с.
7. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
8. Использование теории разбавленных растворов полимеров для оценки структуры и свойств сополимеров стирола и акриловой кислоты / О. И. Николаева [и др.] // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, вып. 7. – С. 1144–1148.
9. Справочник по физической химии полимеров / А. Е. Нестеров [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1984. – Т. 1. – 376 с.

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ВТОРИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

The temperature dependence of viscoelastic parameters for some secondary used thermoplastic materials and their mixtures from industrial enterprises of the Republic of Belarus have been investigated. The thermal coefficients of linear expansion for these materials have been received. According to the results of the experiments the deformation in a period of time has been estimated. The results of the researches can be used for cooling conditions calculations for processes of hybrid structure forming from composite materials based on the mixtures of polymers.

**Введение.** Проблема утилизации отходов производства изделий из термопластов, в том числе из смесевых композиций, актуальна для многих предприятий Республики Беларусь. Одно из ресурсосберегающих и экологически обоснованных направлений – вторичная переработка таких отходов. Перспективным методом переработки данных отходов является изготовление на их основе изделий с гибридной структурой методами пласт-формования и экструзии [1, 2]. При изготовлении таких изделий неоднородная структура и различающиеся вследствие этого температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) материала в разных частях изделия, а также неоднородное поле температуры при охлаждении изделия служат причиной усадочных (термоструктурных) деформаций и напряжений. Указанные деформации и напряжения влияют на форму и геометрию получаемых изделий. Их величина напрямую зависит от параметров процесса формообразования, в частности от режимов охлаждения. Полимерные материалы имеют вязкоупругую природу. Следовательно, для оценки усадочных деформаций и напряжений необходимы значения показателей вязкоупругих свойств и усадки матричного полимера как функции температуры.

Целью данной работы является определение температурных зависимостей вязкоупругих свойств некоторых вторичных термопластов и смесей на их основе, которые образуются на предприятиях Республики Беларусь.

**Основная часть.** Заключительная стадия процесса формообразования изделий из термопластичных композиционных материалов – охлаждение, сопровождающееся изменением от температуры формообразования до комнатной. В процессе охлаждения на изделие действуют усилия, приводящие к деформациям различных его элементов. Дифференциальное уравнение, которое задает процесс деформирования образца при изменяющейся температуре и переменных (зависящих от температуры) параметрах вязкоупругости, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma - E(t)\varepsilon(t) - H(t)\tau(t)\dot{\varepsilon}(t) = \\ = E(t)\varepsilon_T(t) + H(t)\tau(t)\dot{\varepsilon}_T, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\sigma$  – напряжение от заданной нагрузки;  $\varepsilon(t)$  – полная деформация, определяемая по формуле:  $\varepsilon(t) = \varepsilon_F(t) - \varepsilon_T(t)$ ;  $\varepsilon_F(t)$  – деформация от нагрузки;  $\varepsilon_T(t)$  – термоструктурная (усадочная) деформация;  $E$ ,  $H$  и  $\tau$  – длительный, мгновенный модули и время релаксации как функции времени (зависящие от температуры  $T(t)$ ); точка означает производную по времени.

Линейное дифференциальное уравнение (1) с переменными коэффициентами представили в виде

$$\dot{\varepsilon}(t) + A(t)\varepsilon(t) = B(t),$$

где

$$A(t) = \frac{E(t)}{H(t)\tau(t)},$$

$$B(t) = \frac{\sigma - a_T E(t)(T(t) - T_0) - a_T H(t)\tau(t)\dot{T}(t)}{\tau(t)H(t)},$$

где  $a_T$  – температурный коэффициент линейного расширения;  $T_0$  – температура окружающей среды.

Если известны параметры этого уравнения как функции времени, то в результате его интегрирования вычисляются деформации  $\varepsilon(t)$ . Решение уравнения примет вид

$$\varepsilon(t) = e^{-\int A(t)dt} \left[ \int B(t)e^{\int A(t)dt} dt + C \right]. \quad (2)$$

Постоянная интегрирования  $C$  находится из начальных условий.

Температурные зависимости параметров вязкоупругости, необходимые для решения уравнения (2), определяли для следующих материалов:

1) вторичный АБС марки 2020-32-903. Отходы данного материала образуются на РУП «Осиповический завод автомобильных агрегатов» (далее «ОЗАА») при производстве изделий методом литья под давлением;

2) смесь АБС-пластика и полипропилена (далее «продавки»), образующаяся на «ОЗАА» при переходе с одного материала на другой при производстве изделий методом литья под давлением. Данная смесь может образовываться и на других предприятиях, где перерабатывают данные материалы;

3) материал на основе дробленой полипропиленовой мешковины, полученный на УП «Белвнешспродукт» (г. п. Самохваловичи);

4) полипропилен экструзионной марки 01030А ТУ 2211-015-00203521-99. Чистый термопласт взят для сравнения.

Из исследуемых материалов методом пластформования изготавливали плиты 250×250 мм, толщиной 4–5 мм. Режимы изготовления плит следующие: температуры по зонам экструдера 210, 230, 240°C; температура накопителя 240°C; усилие прессования 400 кН; время выдержки под давлением 1 мин. Из плит вырезали стандартные образцы для испытания на растяжение. Для получения температурных зависимостей длительного  $E(T)$ , мгновенного  $H(T)$  модулей и времени релаксации  $\tau(T)$  определяли значения данных параметров вязкоупругости при различных температурах (20, 40, 60, 80°C) на установке [4]. Точность регулирования температуры составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . С помощью тензодатчика записывали деформацию рабочей части образца как функцию времени (кривые кратковременной ползучести) при данной температуре.

Значения мгновенного и длительного модулей и времени релаксации рассчитывали по методу наименьших квадратов по линеаризованным кривым кратковременной ползучести. Зависимости параметров вязкоупругости от температуры показаны на рис. 1. Мгновенный и длительный модули, а также время релаксации с увеличением

температуры уменьшаются. Данные зависимости характерны для термопластичных полимеров. Зависимости мгновенного и длительного модулей упругости для полипропиленовой мешковины и вторичного АБС отличаются (в первом случае вогнутая кривая, во втором – выпуклая). Характер зависимостей для «продавок» аналогичен зависимостям для АБС. Вид зависимостей для полипропиленовой мешковины и экструзионного полипропилена также подобен.

Таким образом, характер зависимостей зависит от типа материала. Температурные зависимости параметров вязкоупругости аппроксимировали следующими функциями:

$$H(T) = H_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{T - T_0}{a_H} \right)^{b_H} \right],$$

$$E(T) = E_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{T - T_0}{a_E} \right)^{b_E} \right],$$

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{T - T_0}{a_\tau} \right)^{b_\tau} \right],$$

где  $H_0$ ,  $E_0$ ,  $\tau_0$ ,  $a_H$ ,  $a_E$ ,  $a_\tau$ ,  $b_H$ ,  $b_E$ ,  $b_\tau$  – параметры уравнений, зависящие от типа материала.

Из условия минимума дисперсии определяли коэффициенты принятых уравнений. Коэффициенты уравнений представлены в таблице.

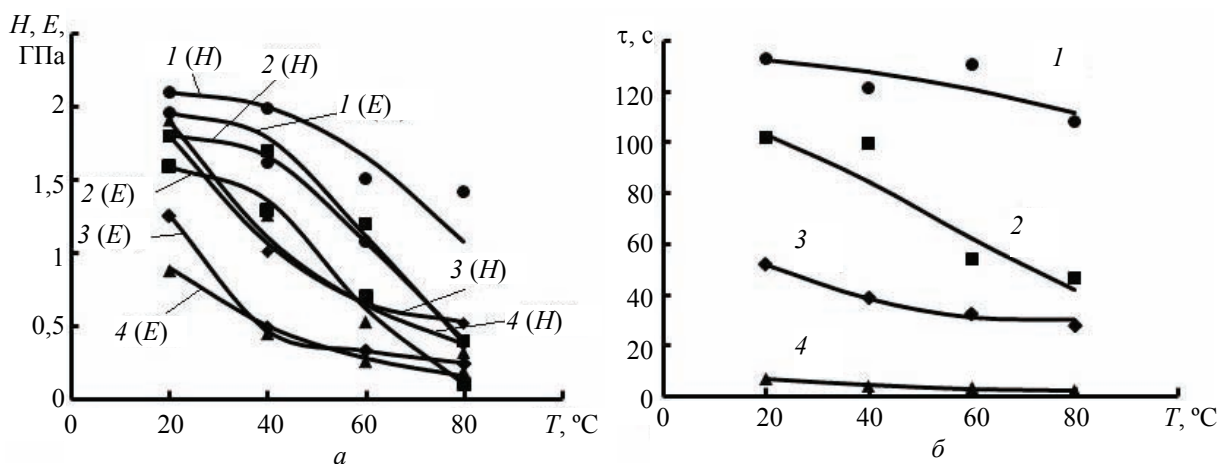


Рис. 1. Температурные зависимости параметров вязкоупругости:

$a$  – мгновенный и длительный модули;  $b$  – время релаксации:

1 – вторичный АБС; 2 – «продавки»; 3 – полипропиленовая мешковина; 4 – полипропилен (точки – эксперимент, линии – по аппроксимирующим уравнениям)

Таблица

Параметры аппроксимирующих уравнений

| Материал           | $H_0$ , ГПа | $E_0$ , ГПа | $\tau_0$ , с | $b_H$ | $b_E$ | $b_\tau$ | $a_H$ | $a_E$ | $a_\tau$ |
|--------------------|-------------|-------------|--------------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|
| Вторичный АБС      | 2,10        | 1,96        | 133          | 2,6   | 2,6   | 1,4      | 70    | 50    | 210      |
| ПП – мешковина     | 1,80        | 1,26        | 51,8         | 0,7   | 0,5   | 0,7      | 44    | 22    | 120      |
| ПП – экструзионный | 1,9         | 0,9         | 6,7          | 1,0   | 1,0   | 1,0      | 37    | 34    | 45       |
| «Продавки»         | 1,81        | 1,59        | 103          | 2,6   | 2,6   | 1,4      | 51,5  | 41    | 65       |

Для определения термоструктурной деформации  $\varepsilon_T(t)$  образец толщиной 4–5 мм нагревали в термокамере до 100°C. Измеряли температуру в центре образца как функцию времени  $T(t)$  и одновременно деформации, обусловленные температурным расширением. Деформации измеряли при помощи тензометрической скобы. Предварительно записывали температурную деформацию самой скобы, чтобы избежать погрешностей.

По измеренной температурной деформации (функции термического расширения) рассчитывали температурный коэффициент линейного расширения  $a_T$ , приняв зависимость деформации от температуры в виде линейной функции  $\varepsilon_T(T) = a_T(T - T_0)$ , где  $T_0$  – начальная температура. В результате измерений для «продавок» получили  $a_T = 5,4 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ , вторичного АБС –  $a_T = 7,9 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ . Эти величины хорошо согласуются со справочными данными для чистых термопластов.

Таким образом, получили все необходимые характеристики для решения уравнения (2). Для примера вычисляли процесс деформирования образца из «продавок», нагретого до температуры 90°C и охлаждаемого на воздухе. Распределение температуры в центре образца при охлаждении на воздухе определяли, решая стандартную задачу теплопередачи [1]. Изменение температуры в центре образца показано на рис. 2.

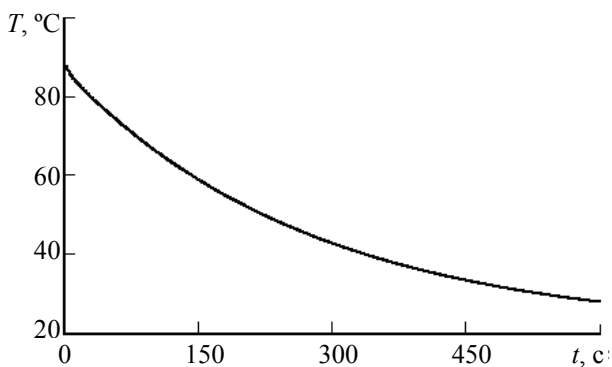


Рис. 2. Изменение температуры в центре образца из «продавок» при охлаждении на воздухе

В соответствии с рассчитанным профилем температур подставляли параметры вязкоупругости в уравнение (2) и находили деформации образца в течение времени (ползучесть). Кривые ползучести для различных напряжений, действующих в образце, представлены на рис. 3.

В начальный период времени жесткость образца невысока и деформации от нагрузки превышают усадочные, следовательно, деформации

увеличиваются. После некоторого времени жесткость образца растет и усадочные деформации становятся больше, чем деформации от нагрузки. Следовательно, деформация уменьшается (рис. 3). Вид кривых деформации существенно зависит от соотношения температурных зависимостей параметров вязкоупругости и усадки материала.

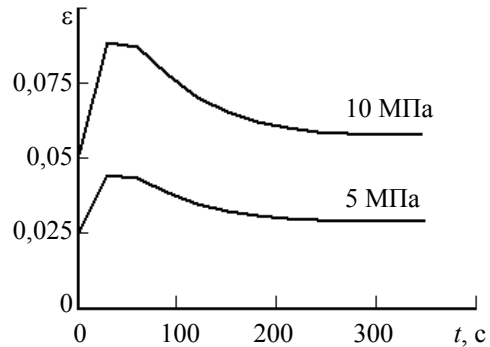


Рис. 3. Кривые деформации

**Заключение.** В результате исследований определены температурные зависимости параметров вязкоупругости, усадочные деформации вышеуказанных материалов, рассчитаны деформации при охлаждении. Величина деформации существенно зависит от соотношения температурных зависимостей параметров вязкоупругости и усадки материала. Результаты исследований могут быть использованы при расчете режимов охлаждения в процессах формообразования изделий гибридной структуры из композиционных материалов на основе данных смесей полимеров.

### Литература

1. Ставров, В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов: учеб. пособие / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2006. – 482 с.
2. Ставров, В. П. Профили из армированных термопластов с гибридной структурой. 1. Конструкция / В. П. Ставров, О. И. Карпович, А. Л. Наркевич // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 101–108.
3. Карпович, О. И. Температурные зависимости вязкоупругих свойств материала на основе смеси АБС-пластика и полипропилена / О. И. Карпович // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–29 мая 2008 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 148–151.

Е. Н. Жданук, аспирант; Ж. Н. Галеева, начальник отдела НИИ «Радиоматериалы»;  
Т. А. Жарская, доцент; Э. Т. Крутько, профессор

### ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ «ПОЛИРИТА» ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

As objects of research have been chosen paint-and-varnish materials based on melamine-formaldehyde and nanomaterial "Polirit". Inorganic particles of "Polirit" are waste products of sanding-polishing manufacture at making optical glasses for microelectronics. Optimum values of concentration of nanofiller, temperature and curing conditions of films have been picked up. During research influence of "Polirit" on physicomechanical properties of coatings, such as hardness, strength at a bend, strength at impact, adhesion has been investigated. Studying of stability of the developed film-forming composites to action of water and excited environments (a sulfuric acid, caustic sodium, petrol) has been also made.

**Введение.** Среди большого разнообразия наноконпозиционных материалов особое место занимают композиты на основе полимерных матриц, в состав которых введены неорганические частицы. Однако в материаловедении в настоящее время не существует единых подходов к созданию полимерных наноконпозиционных, в том числе и в лакокрасочных системах. Это свидетельствует о целесообразности проведения комплексных исследований по подбору новых наноразмерных модификаторов полимерных и олигомерных пленкообразующих веществ – связующих лакокрасочных материалов, установлению физико-химических и технологических аспектов получения наночастиц, а также использованию нанополленов, часто являющихся отходами различных современных технологических производств.

В этой связи настоящее исследование посвящено физико-химическим, материаловедческим и технологическим аспектам получения лакокрасочных пленкообразующих композитов.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны полуфабрикатный лак МЛ-0136, эмаль МЛ-12 черная – лакокрасочные материалы горячей сушки, предназначенные для окраски металлических поверхностей сельскохозяйственной техники и автотранспорта, производимые ОАО «Лакокраска», и неорганические частицы «Полирита» – отходы шлифовально-полировального производства при изготовлении оптических стекол для микроэлектроники Рогачевского завода «Диапроектор». «Полирит» представляет собой смесь оксидов различных металлов. По результатам элементного анализа этот продукт содержит следующие химические элементы, %: Cl – 0,19; Al – 0,6594; Ca – 0,8706; Cd – 0,0001; Cr – 0,0183; Fe – 0,0756; Pb – 4,4725; Si – 7,4214; Ti – 0,0018.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в лак МЛ-0136 и эмаль МЛ-12 расчетного количества нанополлнера «Полирита», дополнительно измельченного в шаровой мельнице с мелющими телами из легированной

стали диаметром 5 мм, с последующим перемешиванием до однородной массы. Для предотвращения процессов агломерации наночастиц их обрабатывают низкомолекулярными и олигомерными компонентами, подвергают механохимическому активированию, высокоэнергетическому воздействию. Из растворов отливали пленки на различные подложки, изготовленные из стали (сталь листовая холоднокатаная марки 08КП), жести (черная полированная жесь) и силикатного стекла, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Полученные композиции отверждали в термощафу при повышенных температурах (130–140°C) в течение 30 мин до степени высыхания 3. Для изучения эксплуатационных свойств лакокрасочных материалов и покрытий на их основе использовали стандартные методики проведения испытаний, действующие в Республике Беларусь. Основные физико-химические характеристики полученных материалов приведены в табл. 1 [1].

Таблица 1  
**Адгезионные и механические свойства покрытий,  
модифицированных «Полиритом»  
(на основе лака МЛ-0136)**

| Содержание модификатора, % | Прочность при изгибе, мм | Прочность при ударе, см | Адгезия, балл |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------|
| 0                          | 1                        | >100                    | 0             |
| 0,25                       | 1                        | >100                    | 0             |
| 0,5                        | 1                        | >100                    | 0             |
| 1                          | 1                        | >100                    | 0             |
| 1,5                        | 1                        | >100                    | 0             |
| 3,5                        | 2                        | >100                    | 1             |

Из анализа физико-механических и адгезионных характеристик меламинаформальдегидных покрытий (табл. 1), формируемых из композиций, содержащих нанополлнитель и не содержащих их, следует, что нанодобавки не изменяют прочность при изгибе, при ударе и адгезию покрытий образцов



вплоть до 1,5 мас. % содержания «Полирита» в промышленно-производимом лаке МЛ-0136.

Поскольку меламинаформальдегидные покрытия обладают сравнительно невысокой твердостью, модификация их нанодобавками целесообразна (рис. 1). Как показали результаты исследований, наибольшую эффективность изученный нанополлитель проявляет при введении его в небольших количествах (0,5 мас. % от массы сухого остатка), так как при этом наблюдаются оптимальные значения твердости формируемых лаковых покрытий.

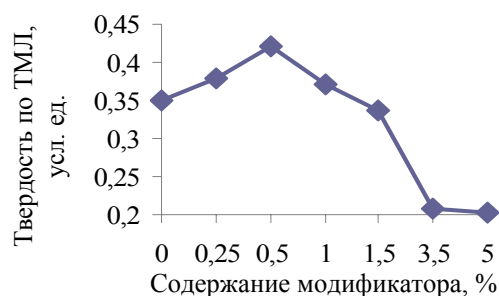


Рис. 1. Влияние концентрации «Полирита» на твердость покрытия

Аналогичным образом получали композиции на основе промышленно-производимой в ОАО «Лакокраска» эмали МЛ-12 черного цвета. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 2 и на рис. 2, 3.

Таблица 2

**Прочность при ударе и адгезия  
меламинаформальдегидных покрытий,  
модифицированных наноразмерным  
материалом (на основе эмали МЛ-12)**

| Содержание модификатора, % | Прочность при ударе, см | Адгезия, балл |
|----------------------------|-------------------------|---------------|
| 0                          | 50                      | 0             |
| 0,25                       | 45                      | 0             |
| 0,5                        | 45                      | 0             |
| 1                          | 45                      | 0             |
| 1,5                        | 45                      | 1             |
| 3,5                        | 45                      | 1             |
| 5                          | 45                      | 1             |

Исследования показали, что наноразмерные частицы «Полирита» влияют на свойства покрытий на основе эмали МЛ-12. При введении 0,25 мас. % модификатора снижается прочность покрытия при ударе с 50 до 45 см, но адгезия сохраняется на уровне исходной эмали МЛ-12.

На рис. 2 показана зависимость твердости покрытий на основе эмали МЛ-12 от концентрации «Полирита». Как видно из графика, наиболее существенное увеличение твердости покрытий наблюдается при введении 0,5 мас. % «Полирита» в пленкообразующие эмалевые композиты.

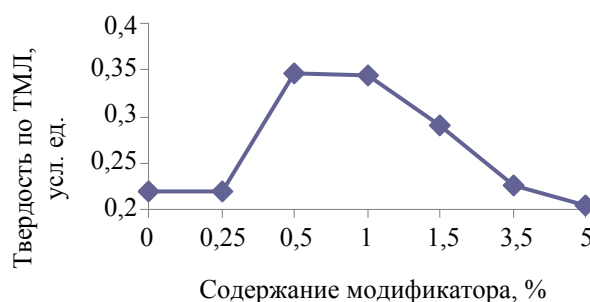


Рис. 2. Влияние концентрации наноразмерных дисперсных частиц «Полирита» на твердость покрытия

На рис. 3 представлена зависимость прочности при изгибе формируемых металлсодержащих эмалевых покрытий от количества нанодобавки в пленкообразующих композитах. Из графика видно, что при содержании модификатора более чем 0,5 мас. % эластические свойства покрытия ухудшаются. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что наноразмерные частицы «Полирита» положительно влияют на свойства покрытий на основе эмали при содержании их в оптимальном количестве (0,5 мас. %).

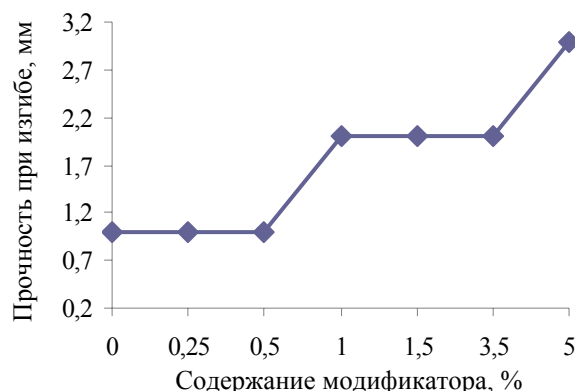


Рис. 3. Влияние концентрации «Полирита» на прочность при изгибе

Термогравиметрические исследования лакокрасочных пленок, модифицированных частицами «Полирита», показали, что полученные композиты обладают повышенной устойчивостью к действию термоокислительных сред по сравнению с немодифицированными образцами. Наблюдаемые эффекты, вероятно, обусловлены структурным упорядочением олигомерных матриц формируемого трехмерного полимера на субстрате из низкосортной стали. Такое упорядочение имеет место преимущественно в аморфных частях макромолекул олигомеров на частицах «Полирита».

Это приводит к дополнительному изменению подвижности молекулярных сегментов полимера и, как следствие, к повышению твердости, а также комплекса других физико-механических

характеристик. Совместное введение в полимерную матрицу пигментов, наполнителей и нанополлмера «Полирита» различной дисперсности позволяет одновременно реализовать механизмы межфазного и надмолекулярного упрочнения в покрытиях, получаемых из лаковых или эмалевых составов, по сравнению с их аналогами, не содержащими ультрадисперсных частиц нанополлмера «Полирита» [2].

Следует отметить, что прочность при изгибе для лакокрасочных покрытий более чувствительна к структурным дефектам и морфологическим неоднородностям как в целом в пленке композита, так и в межфазных слоях. Это является одним из определяющих факторов снижения прочности при изгибе при введении в состав композитов минеральных частиц «Полирита» выше оптимального количества. В процессе испытаний на изгиб значительная часть внешнего механического поля воспринимается областями пленкообразующего композита, прилегающего к границе раздела фаз. К тому же приложенное напряжение «суммируется» с остаточными внутренними напряжениями в граничных областях композита. Все это в совокупности в конечном итоге приводит к его разрушению.

Также было проведено изучение стойкости разработанных пленкообразующих композитов к действию воды и агрессивных сред (5%-ный раствор серной кислоты, 30%-ный раствор едкого натра, бензина). Полученные данные свидетельствуют о том, что введение в пленкообразующие композиты на основе МЛ-0136 и МЛ-12 «Полирита» способствует некоторому повышению стойкости формируемых покрытий к действию агрессивных сред [2, 3].

**Заключение.** В результате исследований установлены закономерности влияния содержания ультрадисперсного наполнителя на ударную и адгезионную прочность изученных пленкообразующих металлосодержащих композитов на основе меламинаформальдегидных олигомеров. Определены оптимальные концентрации частиц «Полирита», при которых достигается максимальная прочность при ударе (более 100 см) и адгезионная прочность (0 баллов) покрытий к стали.

Результаты испытаний основных эксплуатационных свойств модифицированных лаковых и эмалевых меламинаформальдегидных покрытий представлены в табл. 1–2 и на рис. 1–3.

Следует отметить, что наибольший положительный эффект достигается при содержа-

нии «Полирита» в композиции лакокрасочного состава в количестве 0,5 мас. %, а в композиции эмали – 1,0 мас. % от массы сухого остатка пленкообразующего вещества. Дальнейшее повышение содержания «Полирита» в пленкообразующих композитах приводит к снижению адгезионной прочности защитного покрытия, формируемого на стальных подложках. Вероятно, что при использовании «Полирита» имеет место допинговый эффект. Смысл его заключается в том, что наиболее существенное влияние модификатора проявляется при введении «допингового» (малого) количества нанодобавки. С увеличением же содержания модификатора наблюдается снижение физико-механических свойств покрытий, формируемых из модифицированных пленкообразующих композитов.

Известно, что с увеличением поверхности контакта ингредиентов пленкообразующих композитов лакокрасочных материалов отмечается более сильное межмолекулярное взаимодействие контактирующих фаз с пленкообразователем, а следовательно, и более существенное влияние модификатора на свойства полимерной составляющей лакокрасочного материала. По-видимому, этим можно объяснить улучшения эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий исследуемых меламинаформальдегидных композиций при увеличении удельной поверхности «Полирита» путем дополнительного диспергирования его в шаровой мельнице.

Исследованные меламинаформальдегидные пленкообразующие металлосодержащие композиты представляют собой гетерогенные системы, у которых дисперсной фазой является «Полирит», а дисперсионной средой – раствор олигомеров. В этой связи одной из важнейших задач при дальнейших исследованиях в процессе доработки лакокрасочных материалов является обеспечение устойчивости таких систем.

### Литература

1. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 277 с.
2. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Влияние нанопорошков на свойства эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 5. – С. 48–53.



Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор; П. П. Казаков, ассистент;  
А. В. Евсей, ассистент; Ю. М. Можейко, начальник ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»;  
Е. А. Рабушка, вед. инженер ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»;  
Н. В. Бабич; зав. лабораторией полимеров ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»

### ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Samples of poly(ethylene terephthalate) with use of various stabilizers (Irgamod 295, Hostanox O3, Hostanox P-EPQ, Nylostab S-EED, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, triethyl phosphonoacetate) have been synthesized. Stabilizers were added into reaction mixture after the stage of transesterification of dimethyl terephthalate by ethylene glycol. Efficiency of stabilizers was estimated on such parameters as specific viscosity of polymer solutions, color, the contents of carboxylic and hydroxyl end-groups, activation energy of thermal-oxidative degradation.

**Введение.** Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – полимер, получаемый при поликонденсации этиленгликоля (ЭГ) и терефталевой кислоты (ТФК). Синтез ПЭТФ проводится в две стадии. Первая из них – этерификация ТФК с ЭГ, в результате которой образуются мономер диэтилентерепфталат и низкомолекулярные олигомеры. В случае использования для производства ПЭТФ диметилтерефталата (ДМТ) на первой стадии осуществляют реакцию переэтерификации ДМТ этиленгликолем, в результате которой образуются точно такие же продукты. Вторая стадия процесса – поликонденсация, протекающая в расплаве. ЭГ, который является побочным продуктом, удаляется из расплава путем использования высокого вакуума. Высокомолекулярные марки ПЭТФ, применяемые для производства бутылок, пленок и технических нитей, обычно производятся с использованием поликонденсации в твердой фазе под вакуумом или в инертной среде. Кроме самих мономеров для получения ПЭТФ применяется ряд дополнительных веществ – катализаторов переэтерификации, поликонденсации, стабилизаторы и т. д. Целью работы является изучение эффективности действия ряда стабилизаторов в процессе синтеза ПЭТФ.

**Основная часть.** Синтез ПЭТФ проводился на лабораторной установке, предназначенной для исследования процессов синтеза сложных полиэфиров, с целью подбора технологических режимов производства с использованием новых катализаторов, стабилизаторов и прочих добавок. Синтез лабораторных образцов ПЭТФ осуществлялся по стандартной рецептуре и технологии с дополнительной (к фосфорной кислоте) стабилизацией полимера различными веществами. Термостабилизаторы вводились в реакционную смесь перед стадией поликонденсации при температуре 225–230°C. Добавление термостабилизаторов проводилось как в сухом виде, так и в виде раствора (или суспензии) в ЭГ. После перемешивания в течение

5–10 мин выполнялось вакуумирование реактора и повышение температуры до 285°C.

Оценка эффективности действия стабилизатора на процесс синтеза ПЭТФ осуществлялась по следующим показателям: внешний вид (цвет), удельная вязкость ПЭТФ в дихлоруксусной кислоте (ДХУ), энергия активации термоокислительной деструкции ( $E_d$ ), содержание концевых спиртовых групп (–ОН), содержание концевых карбоксильных групп (–COOH).

Физико-химические показатели веществ, использованных в качестве стабилизаторов, приведены в табл. 1.

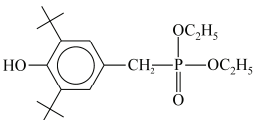
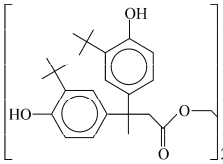
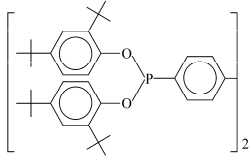
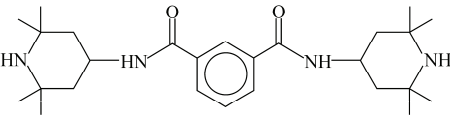
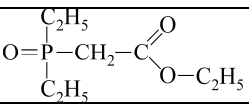
Всего было синтезировано и исследовано 26 образцов ПЭТФ. Параметры процесса синтеза, применяемые стабилизаторы, их концентрации и качественные показатели образцов полимера представлены в табл. 2 (см. на с. 103).

Стабилизатор Hostanox P-EPQ при концентрациях 0,05 и 0,1% (образцы гранулята ПЭТФ № 8, 9, 14, 25) не продемонстрировал своей эффективности по такому основному показателю качества, как удельная вязкость (молекулярная масса полимера). Образцы ПЭТФ, полученные с использованием этого стабилизатора, обладают одними из самых низких молекулярных масс в сравнении с образцами ПЭТФ, стабилизированными другими веществами. Содержание карбоксильных групп для образцов № 8 и 9 оказалось самым высоким, а чем их больше, тем в большей степени полиэфир подвергся разложению при синтезе. Не показала своей эффективности и смесь Hostanox P-EPQ (0,05%) с Irgamod 295 (0,05%) – образец № 15. Поэтому стабилизатор Hostanox P-EPQ не подходит для применения в синтезе ПЭТФ.

Эффективным нельзя также назвать и Hostanox O3 при концентрациях 0,05 и 0,1% (образцы ПЭТФ № 11, 24) и его смесь с Irgamod 295 (образец № 12). ПЭТФ, синтезированный с использованием этого стабилизатора, обладает самой низкой молекулярной массой. Содержание концевых гидроксильных групп в перечисленных образцах является одним из самых высоких.

Таблица 1

## Применяемые стабилизаторы

| Стабилизатор                       | Структурная формула                                                                 | Температурные характеристики, °С                      |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Irgamod 295<br>(фирма Ciba)        |    | $T_{пл} = 116-121$<br>$T_{разл} > 350$                |
| Hostanox O3<br>(фирма Clariant)    |    | $T_{пл} = 167-171$<br>$T_{разл} = 355$                |
| Hostanox P-EPQ<br>(фирма Clariant) |    | $T_{пл} = 85-95$<br>$T_{разл} = 319$                  |
| Nylostab S-EED<br>(фирма Clariant) |   | $T_{пл} = 270-274$<br>$T_{разл} = 349$                |
| ТМФ<br>(триметилфосфат)            | $(CH_3O)_3PO$                                                                       | $T_{пл} = -46$<br>$T_{кип} = 197$                     |
| ТЭФ<br>(триэтилфосфат)             | $(C_2H_5O)_3PO$                                                                     | $T_{пл} = -56$<br>$T_{кип} = 215$<br>$T_{разл} > 300$ |
| ТЭФА<br>(триэтилфосфоацетат)       |  | $T_{кип} = 140$                                       |

Низкие значения удельной вязкости полимера и высокое содержание гидроксильных групп говорят о том, что процесс поликонденсации диэтиленгликольтерефталата в случае применения Hostanox O3 протекает медленнее, чем при использовании других стабилизаторов, что недопустимо в промышленном производстве.

Не удалось достигнуть хороших результатов и при применении Nylostab S-EED (образец № 12). Полученный с добавлением данного вещества гранулят ПЭТФ имеет низкую молекулярную массу, а также постороннюю интенсивную желтую окраску, что недопустимо для промышленного ПЭТФ. Не продемонстрировала своей эффективности и смесь Nylostab S-EED с Irgamod 295 (образец № 16). Данный образец также имеет низкую молекулярную массу и желтую окраску.

По такому показателю качества, как удельная вязкость, наилучшим образом проявили себя ТЭФА (образец № 19), Irgamod 295 (образцы № 2, 3, 4, 23), ТЭФ (образец № 17), смесь ТЭФА и Irgamod 295 (образец № 22). Все перечисленные образцы полимера имеют удельную вязкость более 900 единиц, чего не достигает ни один образец, синтезированный с использованием других стабилизаторов. Возможно, что применение этих трех веществ в производстве ПЭТФ позволит повысить молекулярную массу

полимера, либо сократить время и температуру процесса синтеза полиэфира.

Следует отметить также ТМФ (образцы № 18, 21, 26). ПЭТФ, полученный с добавлением этого вещества, хоть и не обладает высокой молекулярной массой, но имеет самые низкие концентрации концевых карбоксильных групп. К сожалению, ТМФ не проявил эффективности в смеси с Irgamod 295 (образец № 26), при этом использование Irgamod 295 не позволило повысить молекулярную массу полимера.

ТЭФА, ТЭФ и Irgamod 295 являются фосфорорганическими соединениями, механизм действия которых при синтезе сложных полиэфиров объясняется взаимодействием с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами, ускоряющими процесс термической деструкции полиэфиров.

Более того, такие фосфорорганические стабилизаторы могут выступать и в качестве сокатализаторов и таким образом способствовать процессу поликонденсации, ускорять ее.

ТЭФА, Irgamod 295 и ТЭФ имеют одну и ту же функциональную группу  $P-O-C_2H_5$ , поэтому можно считать, что механизм действия этих стабилизаторов должен быть одинаковым [1]. На основании этого можно также допустить, что и эффективность применения этих стабилизаторов в производстве ПЭТФ должна быть сопоставимой.

Таблица 2

## Качественные показатели ПЭТФ

| Номер образца | Применяемый стабилизатор                          | Цвет гранулята ПЭТФ | Удельная вязкость в ДХУ | $E_d$ , кДж/моль | Содержание групп –ОН, отн. ед. | Содержание групп –СООН, отн. ед. |
|---------------|---------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 1             | Без стабилизатора                                 | –                   | 785                     | 158              | 108                            | 331                              |
| 2             | Irgamod 295 (0,05%)                               | +                   | 911                     | 150              | 55                             | 357                              |
| 3             | Irgamod 295 (0,05%)                               | –                   | 1009                    | 165              | 85                             | 292                              |
| 4             | Irgamod 295 (0,1%)                                | –                   | 973                     | 151              | 85                             | 292                              |
| 5             | Irgamod 295 (0,2%)                                | –                   | 684                     | 137              | 74                             | 316                              |
| 6             | Без стабилизатора                                 | –                   | 841                     | 158              | 79                             | 353                              |
| 7             | ТЭФА                                              | –                   | 801                     | 166              | 108                            | 392                              |
| 8             | Hostanox P-EPQ (0,05%)                            | ++                  | 744                     | 167              | 91                             | 520                              |
| 9             | Hostanox P-EPQ (0,05%)                            | –                   | 590                     | 162              | 18                             | 524                              |
| 10            | Irgamod 295 (0,05%)                               | –                   | 803                     | 149              | 345                            | 77                               |
| 11            | Hostanox O3 (0,05%)                               | –                   | 547                     | 152              | 605                            | 101                              |
| 12            | Irgamod 295 (0,05%) +<br>+ Hostanox O3 (0,05%)    | +                   | 579                     | 150              | 719                            | 100                              |
| 13            | Nylostab SEED (0,05%)                             | +                   | 676                     | 156              | 551                            | 88                               |
| 14            | Hostanox P-EPQ (0,05%)                            | –                   | 725                     | 152              | 536                            | 86                               |
| 15            | Irgamod 295 (0,05%) +<br>+ Hostanox P-EPQ (0,05%) | –                   | 736                     | 146              | 497                            | 78                               |
| 16            | Irgamod 295 (0,05%) +<br>+ Nylostab SEED (0,05%)  | +                   | 654                     | 146              | 532                            | 84                               |
| 17            | ТЭФ (0,032%)                                      | –                   | 886                     | 167              | 474                            | 91                               |
| 18            | ТМФ (0,043%)                                      | –                   | 816                     | 149              | 572                            | 70                               |
| 19            | ТЭФА (0,02%)                                      | –                   | 1022                    | 167              | 342                            | 131                              |
| 20            | Irgamod 295 (0,05%) +<br>+ ТЭФ (0,032%)           | –                   | 643                     | 153              | 887                            | 70                               |
| 21            | Irgamod 295 (0,05%) +<br>+ ТМФ (0,043%)           | –                   | 777                     | 145              | 710                            | 57                               |
| 22            | Irgamod 295 (0,05%) +<br>+ ТЭФА (0,02%)           | +                   | 994                     | 159              | 414                            | 98                               |
| 23            | Irgamod 295 (0,1%)                                | –                   | 942                     | 140              | 373                            | 100                              |
| 24            | Hostanox O3 (0,1%)                                | –                   | 620                     | 166              | 671                            | 70                               |
| 25            | Hostanox P-EPQ (0,1%)                             | –                   | 724                     | 159              | 433                            | 82                               |
| 26            | Irgamod 295 (0,05%) +<br>+ ТМФ (0,043%)           | –                   | 738                     | 159              | 665                            | 67                               |

*Примечание.* «–» означает отсутствие окраски, «+» – незначительную светло-желтую окраску, «++» – желтый цвет.

**Заключение.** Таким образом, по таким основным показателям качества, как молекулярная масса, содержание концевых функциональных групп, наилучшими стабилизаторами можно назвать ТЭФ, ТЭФА и Irgamod 295. Для окончательного выбора в качестве промышленного стабилизатора одного из перечисленных веществ необходимо учесть технологические особенности использования, токсичность, экологическую безопасность,

стоимость, а также осуществить выпуск опытно-промышленных партий ПЭТФ.

## Литература

1. Jacques, B. Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly (ethylene terephthalate) / poly(butylene terephthalate) blends: influence of phosphite structure and polyester chain-end concentration / B. Jacques, J. Devaux, R. Legras // Polymer. – 1996. – Vol. 37. – P. 4085–4097.

П. В. Чвилов, аспирант; Л. А. Щербина, доцент; Б. Э. Геллер, профессор

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ЖГУТОВОГО ВОЛОКНА, ПОЛУЧАЕМОГО ПО ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОМУ МЕТОДУ

Могилевский государственный университет продовольствия

The problem of tow fibrous materials washing relating to process of obtaining of polyacrylic fiber according to dimethylformamide method was studied. It was stated that the washing process is determined by regularities of mass transfer of solvent and non-solvent in gel-fiber and is followed by rearrangement of supermolecular structure. The obtained conclusions were confirmed experimentally by data on studying of specific fiber surface changing in the process of washing. The influence of temperature of washing solution, duration of process and mechanical impacts on this process was revealed. The obtained results were used during the design of test equipment for simulation of washing unit operation.

**Введение.** При формировании химических волокон мокрым способом и их дальнейших обработках в жидкой среде (отделка, промывка, крашение, химическая модификация) протекает межфазный и внутрифазный массоперенос низкомолекулярных веществ.

Процесс промывки должен обеспечить удаление растворителя из формируемого волокна. Скорость удаления или замена его осадителем в формирующемся волокне предопределяет кинетику фазовых превращений и, следовательно, особенности формирования надмолекулярной структуры и физико-механические свойства готового волокна. В свою очередь изменение морфологической структуры в процессе формирования и промывки элементарных волокон (филаментов) влияет на протекание массообменных процессов. Для описания и анализа этих процессов важно установление количественной зависимости между параметрами формирования (концентрация полимера в прядильном растворе, состав осадительной ванны, температура, распределение концентраций компонентов в формирующемся волокне и др.) и коэффициентом диффузии. Опираясь этими зависимостями, можно анализировать механизм структурообразования в формируемом волокне, прогнозировать его свойства и направленно их регулировать [1].

**Основная часть.** Массообмен в системе «филамент – жидкость» складывается из перемещения вымываемого компонента к поверхности раздела фаз (или от нее) и переноса его в промывную жидкость.

Удаление растворителя из филамента происходит по механизму молекулярной диффузии, обусловленной градиентом концентраций, и количественно описывается первым законом Фика:

$$m = -DFt \frac{dC}{dr}, \quad (1)$$

где  $m$  – количество диффундирующего компонента;  $D$  – коэффициент диффузии;  $F$  – поверхность, нормальная к направлению диффузии;

$t$  – продолжительность диффузии;  $dC / dr$  – градиент концентрации по направлению к нормали.

Для практических целей удобнее использовать коэффициент массоотдачи  $\beta$ , тогда первый закон Фика принимает вид

$$m = \beta Ft(C_0 - C_{rp}), \quad (2)$$

где  $(C_0 - C_{rp})$  – разность содержания растворителя в ядре волокна и на границе с жидкой фазой.

В общем виде скорость изменения концентрации компонента в элементарном объеме при неустановившемся процессе массообмена имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = - \left[ W_x \frac{dC}{dx} + W_y \frac{dC}{dy} + W_z \frac{dC}{dz} \right] + D \left[ \frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2} \right], \quad (3)$$

где  $C$  – концентрация распределяемого компонента;  $W_x, W_y, W_z$  – скорость конвективного потока жидкости соответственно по координатам  $x, y, z$  [2].

Поскольку конвективный перенос вещества внутри твердого вещества отсутствует, то в соответствии со вторым законом Фика имеем:

$$\frac{dC}{dt} = D \left[ \frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2} \right]. \quad (4)$$

Это уравнение имеет аналитическое решение для непрерывной однородной «твердой» фазы [2, 3]. В частности, количественное описание массообменных процессов в промываемом волокне основано на решении второго закона Фика для бесконечного цилиндра. В цилиндрических координатах этот закон имеет следующий аналитический вид:

$$\frac{dC}{dt} = D \left[ \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} \right], \quad (5)$$

где  $r$  – радиус волокна.

Для решения данного уравнения также приходится принимать ряд допущений: постоянство формы (цилиндр) и радиуса волокна, равенство коэффициента диффузии вещества в растворе полимера, в гель-волокне и в ванне, постоянство концентрации вещества в ванне, равенство коэффициентов диффузии распределяемых компонентов, пренебрежение диффузией вдоль оси волокна, постоянство коэффициента диффузии в процессе массообмена.

Экспериментальная оценка характеристик процесса диффузии или массообмена при жидкостных обработках химических волокон осложнена отклонениями от принятых [1–3] в моделях допущений.

Массообменные процессы в системе «волокно – жидкость», где твердой фазой является полимерный субстрат, имеют ряд особенностей, обусловленных спецификой строения волокнообразующего полимера. При исследовании взаимодействия полимера с низкомолекулярными соединениями (НМС) установлено, что скорость диффузии НМС в полимере во многом зависит от структурных особенностей, гибкости цепи, фазового состояния, молекулярной массы, плотности упаковки структурных элементов и наличия химических межмолекулярных связей [3].

Диффузия НМС в полимере представляет перемещение молекул вещества через микрополости, которые образуются и исчезают в полимере в результате флуктуации плотности при тепловом движении сегментов цепей. При этом предполагается наличие трения, которое испытывает ориентирующаяся в диффузионном потоке молекула со стороны полимерного материала.

Таким образом, гель-волокно – это твердая фаза с капиллярно-пористой структурой.

Размеры капилляров меняются, как правило, в весьма широком диапазоне (от  $10^{-10}$  до  $10^{-6}$  м). Перемещение вещества в капиллярно-пористых телах происходит в основном по двум механизмам:

1) молекулярной диффузии, описываемой законами Фика;

2) Кнудсеновского течения (эффузии), когда диаметр капилляра меньше длины свободного пробега молекул вещества.

Очевидно, что по количеству переносимого вещества молекулярный перенос на порядок эффективнее эффузии [3].

Возможны и другие механизмы переноса массы вещества в пористом теле, обусловленные градиентом температуры и концентрации, наличием воздуха в капилляре и действием капиллярных сил.

Существенное влияние на кинетику диффузионных процессов в системе «волокно – растворитель – осадитель» оказывают природа диффундирующего вещества, объем и масса молекул, структура и полярность растворителя, а также его содержание в полимере.

Учитывая значительные скорости движения волокнистого материала и создание в промывном узле интенсивных гидродинамических потоков, при расчете кинетики промывки мы отдаем предпочтение модели диффузии с наличием диффузионного пограничного слоя.

Наличие сильных конвективных потоков в промывных ваннах приводит к тому, что толщина диффузионного пограничного слоя вдоль филамента может существенно изменяться. Поэтому кажущийся радиус филамента равен  $R = r + \delta$ , где  $\delta$  – толщина диффузионного пограничного слоя. Величина  $\delta$  может быть рассчитана из следующих выражений [1]:

$$\delta = \delta_0 \sqrt{\frac{D}{v}}, \quad (6)$$

$$\delta_0 = 5,2 \sqrt{\frac{vl}{v}}, \quad (7)$$

где  $\delta_0$  – толщина динамического пограничного слоя;  $D$  – коэффициент диффузии;  $v$  – коэффициент кинематической вязкости;  $l$  – расстояние от фильеры;  $v$  – скорость движения жгута.

Очевидно, что толщина диффузионного пограничного слоя находится в квадратичной зависимости от скорости движения жгута. Повышение скорости движения жгута приводит к уменьшению  $\delta$  и, если пренебречь влиянием распределения скоростей вокруг волокна, к интенсификации диффузионных процессов.

Для количественного описания двухстадийной диффузии при формировании комплексной нити (жгута) мы придерживаемся мнения [5] и выделяем две характерные зоны распределения концентрационных полей по радиусу и длине пути формирования жгутового волокна – до точки слияния диффузионных пограничных слоев на филаментах и после нее.

Анализ промывки жгутового волокна дополнительно осложнен архитектурой материала, которая складывается как из пористости филаментов, так и пустот между волокнами в жгуте. Вторая составляющая пористости обуславливает гидродинамику в промываемом жгуте и должна быть учтена при количественном описании массопереноса вымываемого компонента.

Удаление растворителя с поверхности филамента происходит в результате его десорбции и диффузии в межволоконное пространство в направлении уменьшения концентрации. Удаление растворителя из межфиламентного пространства осуществляется, прежде всего, путем его принудительного отжима. Поскольку удаление растворителя из элементарного волокна вызвано диффузионными явлениями и протекает наиболее медленно, то оно лимитирует суммарную (результатирующую) скорость брутто-процесса промывки формируемого жгута.

**Экспериментальная часть.** Технологической практикой установлено, что в общем случае не удастся добиться полного удаления растворителя из волокнистого материала в результате промывки, причем минимальная остаточная концентрация растворителя в волокнистом материале определяется условиями термодинамического равновесия [4].

Любой концентрации промывного раствора соответствует при заданной температуре вполне определенная равновесная концентрация растворителя в волокнистом материале, которая устанавливается в результате бесконечно длительного контакта последнего с промывным раствором в изотермических условиях, имеющим определенную концентрацию растворителя. Экспериментально установлено, продолжительность такого процесса в большинстве случаев составляет не менее 24–36 ч для филаментов обычной линейной плотности.

На рис. 1 представлена определенная нами зависимость равновесной концентрации диметилформамида (ДМФ) в полиакрилонитрильном (ПАН) волокне от концентрации ДМФ в промывном растворе.

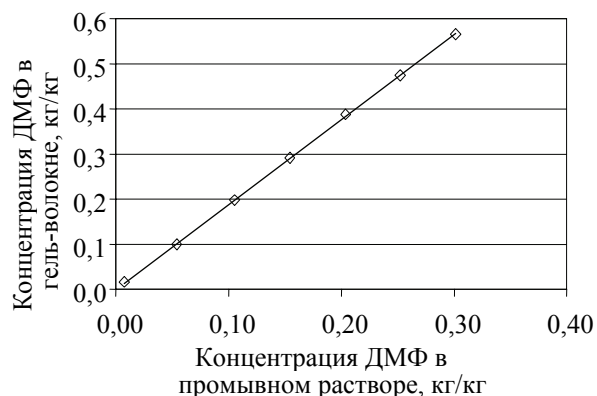


Рис. 1. Зависимость концентрации ДМФ в ПАН-волокне от концентрации ДМФ в промывном растворе (при 25°C)

Изотерма десорбции может быть описана модифицированным уравнением Генри [4]:

$$C' = C'_0 + K_p C, \quad (8)$$

где  $C'_0$  — минимальная равновесная концентрация растворителя в волокнистом материале;  $K_p$  — коэффициент Генри;  $C$  — концентрация растворителя в промывной воде.

Было установлено, что значения минимальной равновесной концентрации растворителя  $C'_0$  и константы равновесия  $K_p$ , входящие в уравнение (8), составляют при температуре 25°C:  $C'_0 = 4 \cdot 10^{-4}$  кг/кг и  $K_p = 1,873$  соответственно.

Как правило, фактически достигаемая остаточная концентрация растворителя в волокнистом материале оказывается в 2–3 раза выше минимальной равновесной. Обычно минимальная про-

изводственная концентрация растворителя определяется технико-экономическими условиями процесса и санитарно-гигиеническими нормами.

При моделировании промывки жгута на многосекционных промывных машинах необходимо учитывать, что растворитель удаляется, по-видимому, за счет двух процессов: диффузионного и «механического». Диффузионный процесс также состоит из двух стадий массообмена: «элементарное волокно — межволоконная жидкость» и «межволоконная жидкость — промывная жидкость». «Механический» процесс включает в себя отжим жгута на валах, т. е. частичную замену межфиламентной жидкости.

Влияние отжима на промывку жгутового ПАН-волокна рассмотрено в работе [6]. Но этот расчет основан на допущениях, что процесс промывки идет в каждой ванне до установления равновесия, а это в реальном технологическом процессе не осуществимо.

В соответствии с принятыми при производстве волокна технологическими схемами противотоком к движению ПАН-жгута подается промывной раствор. При этом происходит экстракция ДМФ из жгута в промывной раствор. Отбор проб показал, что концентрация ДМФ в промывном растворе возрастает от 0 до 60 мас. % (табл. 1).

Анализ проб волокна, отобранных на различных стадиях технологического процесса, позволил установить изменение фактического содержания ДМФ в гель-волокне после каждой стадии промывки (табл. 1). В результате реализованной таким образом противоточной промывки остаточное содержание ДМФ в волокне, поступающем на «сухую» стадию отделки, составляет 0,2%, что является максимально допустимым значением этого показателя.

Было изучено изменение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) гель-волокна по стадиям процесса промывки двумя методами (табл. 2):

- по изотермам «сорбции-десорбции» азота при –196°C;

- по изотермам сорбции основного красителя метиленового голубого (МГ) из водных растворов при 20°C.

Различие в  $S_{уд}$ , определенных различными способами, может быть объяснено природой взаимодействий различных сорбатов (МГ и азота) с сорбентом (гель-волокном).

Оба метода показали уменьшение удельной поверхности в процессе промывки: максимальная отмечалась после стадии нитеобразования, минимальная — после второй пластификационной вытяжки.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что пластификационная вытяжка не приводит к увеличению плотности упаковки структурных элементов гель-волокна.



Таблица 1

**Изменение концентрации ДМФ в промывном растворе и в жгутовом волокне  
по переходам технологического процесса**

| Стадия                           | Содержание ДМФ, мас. % |         |
|----------------------------------|------------------------|---------|
|                                  | в жгуте                | в ванне |
| Нитеобразование                  | 43,6                   | 60,32   |
| Первая пластификационная вытяжка | 29,6                   | 31,53   |
| Промывка:                        |                        |         |
| – 1-й ярус                       | 8,2                    | 17,5    |
| – 2-й ярус                       | 2,3                    | 5,47    |
| – 3-й ярус                       | 0,6                    | 1,03    |
| Вторая пластификационная вытяжка | 0,2                    | 0,09    |

Таблица 2

**Удельная поверхность ПАН гель-волокна  
по переходам технологического процесса получения волокна нитрон-Д**

| Точка отбора пробы               | $S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$ |          |
|----------------------------------|----------------------------|----------|
|                                  | по МГ                      | по азоту |
| Нитеобразование                  | 24,7                       | 9,8      |
| Первая пластификационная вытяжка | 23,4                       | 9,3      |
| Промывка:                        |                            |          |
| – 1-й ярус                       | 21,2                       | 8,5      |
| – 2-й ярус                       | 17,8                       | 7,2      |
| – 3-й ярус                       | 17,7                       | 6,4      |
| Вторая пластификационная вытяжка | 17,6                       | 6,2      |

Уплотнение надмолекулярной структуры является результатом комплексного влияния свойств системы «полимер – растворитель – осадитель», температуры и воздействия внешних силовых полей.

Изучение процесса массообмена в системе «промываемое волокно – растворитель – промывной раствор», проведенное с позиций современной теории массопередачи, которая учитывает движущую силу процесса, свойства волокна как объекта промывки и свойства удаляемого из него растворителя, а также гидродинамику системы, определяемую конструкцией промывной машины, позволяет выделить ряд конкретных факторов, влияющих на процесс промывки. Анализ степени их воздействия на процессы промывки волокон показал, что наиболее значимыми для всех процессов промывки являются следующие факторы: температура промывного раствора, скорость движения волокна, удельная поверхность и структура волокна, расход промывного раствора и его состав. Управление этими факторами позволяет найти условия интенсификации промывки.

Было проведено изучение динамики периодической промывки жгутового волокна в дистиллированной воде при различных температурах (рис. 2).

Анализ полученных результатов показал, что с повышением температуры процесс промывки интенсифицируется.

Полученные данные были использованы для учета влияния температуры на промывку волокна на различных стадиях этого процесса.

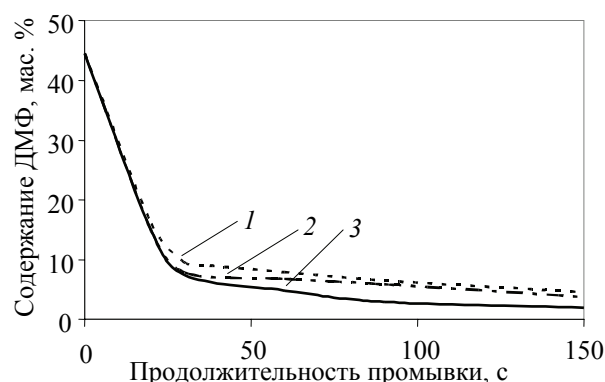


Рис. 2. Влияние температуры  
на динамику промывки волокна:  
1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

К механически интенсифицирующим факторам можно отнести отжим гель-волокна. Эффективность промывки определялась по такому параметру, как степень промывки:

$$X_{пр} = \frac{c_0 - c_k}{c_0}, \quad (9)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация ДМФ в жгуте, мас. %;  $c_k$  – конечная концентрация ДМФ в жгуте, мас. %.

Наши исследования показали, что оптимальным количеством отжимов на каждой стадии промывки является три (рис. 3).

На основании полученных нами результатов была разработана и создана стендовая установка для непрерывной промывки жгутового волокна в лабораторных условиях (рис. 4).

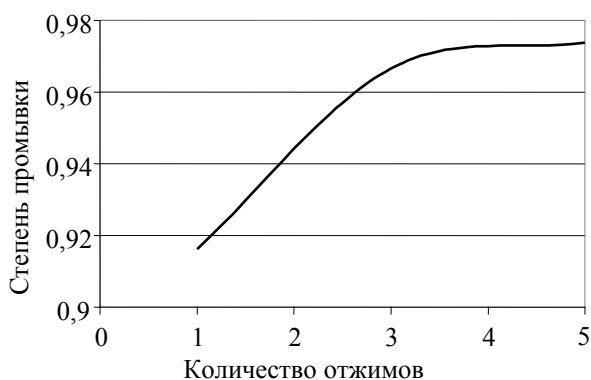


Рис. 3. Влияние количества отжимов на степень промывки

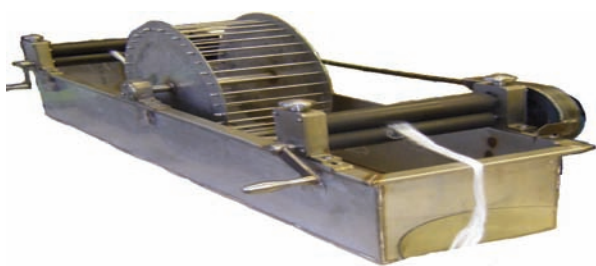


Рис. 4. Стеновая установка для непрерывной промывки жгутового волокна

**Заключение.** В работе рассмотрены теоретические аспекты промывки жгутовых гелевых волокон. На примере реального технологического процесса был проанализирован процесс про-

мывки волокна от ДМФ, исследовано влияние различных интенсифицирующих факторов на процесс промывки. На основании проведенных исследований была создана стеновая установка для непрерывной промывки жгутового волокна.

### Литература

1. Серков, А. Т. Диффузионные процессы при формировании химических волокон / А. Т. Серков, Е. К. Кудряшов, Ю. П. Кожевников // Теория формирования химических волокон / под ред. А. Т. Серкова. — М.: Химия, 1975. — С. 69–90.
2. Перепелкин, К. Е. Массообменные процессы при обработке химических волокон / К. Е. Перепелкин, М. Д. Глуз, В. М. Лишевич. — М.: НИИТЭХИМ, 1979. — 43 с.
3. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта. — М.: Химия, 1980. — 248 с.
4. Сажин, Б. С. Пути повышения эффективности промывки текстильных материалов / Б. С. Сажин, В. А. Реутский, М. К. Кошелева. — М.: Легпромбытиздат, 1988. — 41 с.
5. Данилин, Г. А. Количественное описание диффузионных процессов при формировании комплексных нитей / Г. А. Данилин // Хим. волокна. — 1980. — № 3. — С. 34–37.
6. Технологический расчет агрегата для промывки полиакрилонитрильного волокна / Э. А. Пакшвер [и др.] // Хим. волокна. — 1963. — № 5. — С. 24–29.



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

## ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТАБИЛИЗАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА

The main purpose of the given work is the study of stability polymeric composite materials to influence of the raised temperature in presence of oxygen of the air. The particular stress in the work is put on the study of change deformation-strength properties of filled polyethylene's compositions during the long impact of high temperature. In this work were used dispersible fillers of inorganic nature – chalk Omyacarb 2-UR and talc Fintalk 2-UR, which have a good compatibility with polymers. As a result of negative action of the raised temperature thermal-oxidative degradation and (or) structuring take place in polymer. Change the molecular structure brings about changes to performance attributes of the polymeric material: gets lost resilience, increases harshness and fragility, falls mechanical toughness, changes the color, smooth surface becomes rough. For deceleration of the destructive processes on the stage of preparation was entered substance, promoting of preservation the initial properties of compositions – Irganox 1010. The article shows the effectiveness of the action Irganox 1010 in compositions with different fillers.

**Введение.** В настоящее время мировой выпуск полимерных композиционных материалов (ПКМ) составляет не более 10% от общего выпуска полимеров, значительная часть композитов – наполненные пластмассы – содержит мелкодисперсные или коротковолокнистые наполнители. В последнее время широкое применение нашли композиты на основе термореактивных и термопластичных связующих, содержащие порошкообразные и коротковолокнистые наполнители в количестве 20–40 мас. %. Из них изготавливают разнообразные детали для электротехники, транспорта, строительства [1]. Поэтому интерес к разработке наполненных полимерных композитов постоянно возрастает.

В результате наполнения полимеров получают материалы, основные физические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств матрицы. Прежде всего, наполнитель вводится с целью упрочнения матрицы, механизм которого зависит от типа наполнителя (дисперсный, волокнистый, тканый), их собственных свойств и химической природы поверхности. Под воздействием наполнителя происходят также изменения термических, электрических, теплофизических, фракционных и других свойств материала.

Важнейшим фактором, определяющим свойства наполненных и армированных полимеров, является их адгезия к поверхности твердого тела. Достаточно сильное взаимодействие на межфазной границе полимер – твердое тело – основное условие усиления полимеров при введении в них наполнителя. Адсорбционные явления на межфазных границах приводят к тому, что на них образуется адсорбционный слой, отличающийся по своим физико-химическим характеристикам от материала в объеме. Образование межфазных адсорбционных слоев является фактором, определяющим адгезию полимера к поверхности.

Учитывая особенности структуры наполненных полимеров, необходима более тщательная

проработка рецептур композитов. Однако вопросы стабилизации наполненных композиций термопластов в литературе освещены недостаточно. Поэтому цель данной работы – изучение стабилизационной устойчивости наполненных композиций полиэтилена (ПЭ) в условиях воздействия агрессивных факторов окружающей среды – повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха.

**Основная часть.** Вызывало интерес изучение изменения деформационно-прочностных свойств наполненных композиций ПЭ, подверженных воздействию повышенной температуры. Наиболее распространенным видом наполнителей в полимерных композиционных материалах являются дисперсные наполнители. В данной работе были использованы дисперсные наполнители неорганической природы: мел марки Omyacarb 2-UR и тальк марки Fintalk 2-UR, которые обладают хорошей совместимостью с полиолефинами.

Карбонат кальция – один из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. К преимуществам этого наполнителя относится белый цвет, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур. Тальк представляет собой тонкоизмельченный порошок белого цвета с пластинчатыми частицами различного размера. Благодаря пластинчатой форме частиц тальк придает наполненным материалам повышенную жесткость.

Смешение полимера с наполнителями осуществлялось методом вальцевания в соответствии с [2]. 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. Термостарение образцов осуществлялось в термошкафу при температуре 90°C в течение 24, 48, 72 и 96 ч.

Исследуемые композиции в условиях экспозиции в термошкафу подвергались воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха, что приводит к термоокислительной деструкции и (или) структурированию. Изменение молекулярной структуры вызывает изменения в эксплуатационных свойствах полимерного материала: теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой, а иногда в ней появляется налет порошкообразного вещества. Промышленным путем защиты полимеров от старения, стабилизации свойств изделий из них является введение в полимеры малых добавок низкомолекулярных веществ – стабилизаторов. Для замедления процессов деструкции в исследуемые композиции на стадии их приготовления вводилось вещество Irganox 1010, способствующее сохранению исходных свойств композиций [3].

Стабилизатор добавлялся в интервале концентраций 0,1–1,0 мас. %. Из литературных источников известно, что введение дисперсных наполнителей в сравнительно небольших количествах (до 10 мас. %) способствует сохранению или даже некоторому повышению прочности полимерного материала. Известно также, что мел в количестве до 20 мас. % вводят в полиолефины, в частности полипропилен, применяемый для производства пластмассовой мебели [4]. Поэтому в данной работе использовались полимерные композиции, степень наполнения которых составляла 20 мас. %.

Для прогноза совместимости стабилизатора с полиэтиленом применялся параметр раствори-

мости Гильдебранда  $\delta$  [5]. Показателем совместимости полимера и стабилизатора, согласно расчетам, является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает неравенство:  $(\delta_p - \delta_n) \leq 8 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ . Ниже представлены результаты расчета параметра Гильдебранда: стабилизатор Irganox 1010 –  $16,9 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ , ПЭ –  $17,7 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ . Таким образом, можно предположить хорошую совместимость используемого стабилизатора с полимером.

Исследования по изучению теплового старения композиций, наполненных тальком и мелом, проводились на образцах, не содержащих стабилизатор, для определения интенсивности негативного воздействия повышенной температуры. Также выполнялись исследования на наполненных стабилизированных образцах для изучения стабилизирующего действия вводимой добавки и целесообразности использования стабилизаторов в наполненных композициях. Деформационно-прочностные характеристики композиций ПЭ, наполненных мелом, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что значения относительного удлинения для ПЭ и ПЭ, содержащего мел, значительно отличаются. Наполнитель как один из компонентов играет ведущую роль в формировании основных характеристик ПКМ в первую очередь прочностных. Одним из существенных факторов его влияния на свойства ПКМ является формирование переходного слоя, в котором макромолекулы полимера частично утрачивают сегментальную подвижность в результате сорбции на поверхности наполнителя. Это вызывает уменьшение значений относительного удлинения при разрыве.

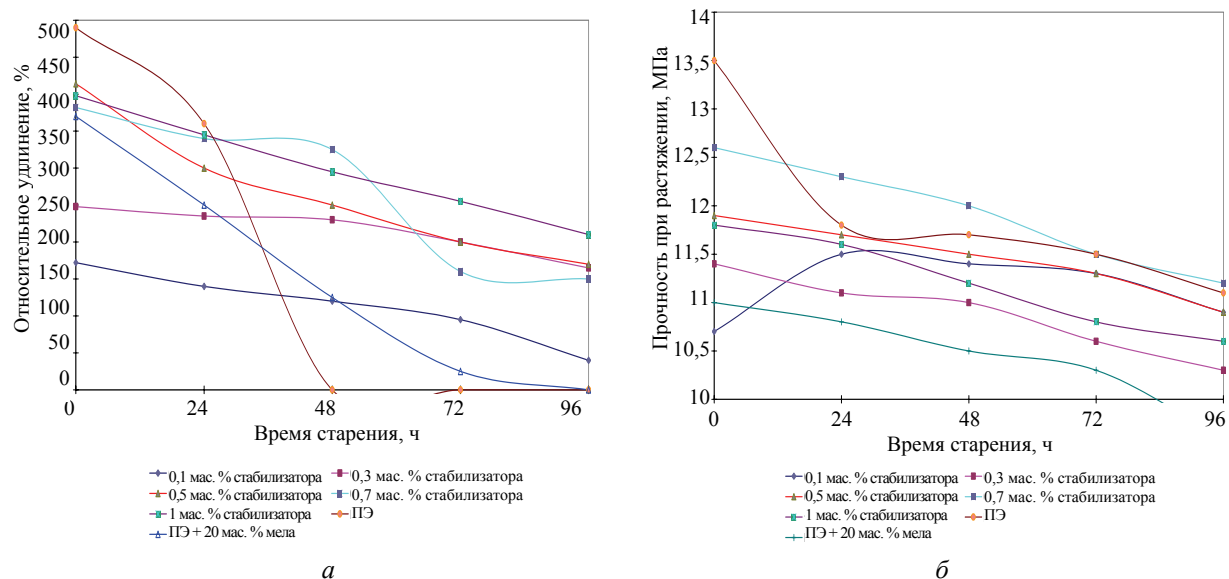


Рис. 1. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих мел, после старения при температуре 90°C:  
а – относительного удлинения при разрыве; б – прочности при растяжении

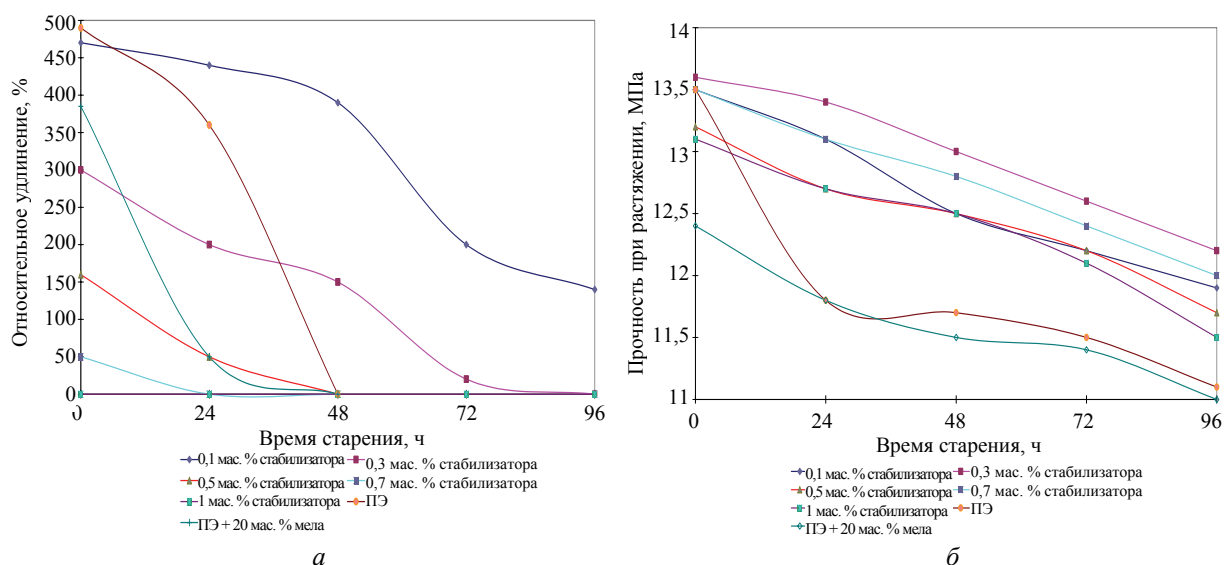


Рис. 2. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих тальк, после старения при температуре 90°C:  
а – относительного удлинения при разрыве; б – прочности при растяжении

Из представленных данных видно, что ПЭ, не содержащий наполнитель, сильно подвержен термоокислительной деструкции или сшиванию, так как оба эти процесса приводят к потере деформационных свойств. При деструкции происходит разрыв макромолекул. Структурирование вызывает образование частично сшитого материала, сегменты макромолекулы теряют способность подвижности, уменьшается гибкость макромолекулы. Таким образом, протекающие в полимере процессы деструкции и частичного сшивания приводят к падению деформационных свойств полимера уже после 48 ч старения.

В случае старения композиций ПЭ, содержащих наполнитель мел, 50%-ная потеря свойств происходит после 38 ч старения. Это говорит о необходимости стабилизации таких композиций. В случае введения стабилизирующей добавки отмечается сохранение деформационных свойств даже после 96 ч старения. Наибольший стабилизирующий эффект достигается при введении стабилизатора в количестве 0,7 мас. %.

Значения прочности при растяжении для ненаполненного ПЭ превышают этот показатель для ПЭ, содержащего мел. Мел обладает низкой твердостью и не относится к усиливающим наполнителям. Дисперсные частицы непосредственного влияния на прочность композита не оказывают. Вклад частиц в формирование прочностных свойств композита определяется физико-химическими процессами на поверхности раздела полимер – наполнитель (смачивание, адгезия) и формированием переходного слоя, его толщиной и подвижностью полимерных цепей в нем [1]. При использовании стабилизатора происходит сохранение

прочности при растяжении даже после 96 ч старения.

Рассмотрим теперь деформационно-прочностные характеристики композиций ПЭ, содержащих тальк (рис. 2). Из графиков видно, что старение нестабилизированных композиций, содержащих тальк, происходит быстрее, чем для ненаполненного ПЭ. При введении Irganox 1010 стабилизирующий эффект наблюдается только для композиций, содержащих 0,1 мас. % добавки. При добавлении большего количества стабилизатора отмечается обратный эффект – значения относительного удлинения при разрыве ухудшаются, причем это происходит уже на стадии изготовления образца, что подтверждается резким падением свойств еще до начала термостарения. Прочностные свойства композиций при введении наполнителя превышают значения прочности при растяжении для чистого ПЭ. Введение стабилизатора в наполненные композиции помогает сохранению прочностных свойств.

Для изучения поведения материала в вязкотекучем состоянии определялся показатель текучести расплава (ПТР) в соответствии с ГОСТ 11645-73. Для этих целей были исследованы композиции, содержащие наполнитель; наполнитель и стабилизатор (0,3%) и чистый ПЭ. Полученные результаты испытаний представлены в виде таблицы.

С увеличением времени старения для ПЭ значения ПТР сначала уменьшаются, что свидетельствует о протекании процессов сшивки макромолекул, а затем, наоборот, растут, что говорит о преобладании процессов деструкции в полимере. Для полиэтилена, содержащего 20 мас. % талька и мела, с увеличением времени старения композиций наблюдается постепенное возрастание значений ПТР.

Значения показателя текучести расплава исследуемых композиций

| Композиция                                     | ПТР, г/10 мин       |      |      |      |      |
|------------------------------------------------|---------------------|------|------|------|------|
|                                                | Время экспозиции, ч |      |      |      |      |
|                                                | 0                   | 24   | 48   | 72   | 96   |
| ПЭ чистый                                      | 2,49                | 2,04 | 2,01 | 2,06 | 2,33 |
| ПЭ + 20 мас. % талька                          | 1,54                | 1,79 | 2,11 | 2,15 | 2,93 |
| ПЭ + 20 мас. % талька, 0,3 мас. % Irganox 1010 | 1,47                | 1,44 | 1,44 | 1,44 | 1,46 |
| ПЭ + 20 мас. % мела                            | 1,65                | 1,76 | 1,84 | 1,87 | 1,95 |
| ПЭ + 20 мас. % мела, 0,3 мас. % Irganox 1010   | 1,50                | 1,50 | 1,48 | 1,42 | 1,41 |

Это может быть связано с интенсивным протеканием процессов деструкции в полимере. Под воздействием температуры и кислорода воздуха происходит разрыв макромолекул полимера, при этом отмечается уменьшение длины макромолекул, снижение вязкости расплава, что свидетельствует о необходимости стабилизации полимера. Для наполненных стабилизированных композиций талька с увеличением времени старения не происходит каких-либо изменений ПТР, что говорит об эффективности действия стабилизатора, предотвращающего процессы деструкции в полимере. Для наполненных стабилизированных композиций мела с увеличением времени старения происходит незначительное снижение значений ПТР, что свидетельствует о протекании процессов частичного сшивания в полимере.

**Заключение.** По результатам исследования интенсивности теплового старения наполненных композиций, содержащих мел и тальк, можно сделать вывод, что без использования стабилизирующих добавок происходит резкое изменение деформационно-прочностных характеристик композитов. Это свидетельствует о необходимости обязательной стабилизации композиций, содержащих наполнитель. Применяемый в данной работе стабилизатор Irganox 1010 эффективен в мелонаполненных композициях, что подтверждается сохранением деформационно-прочностных характеристик даже после 96 ч старения. При введении этой добавки в композиции, содержащие тальк, значения прочности повышаются по сравнению с нестабилизированными композициями, однако значения относительного удлинения при растяжении резко ухудшаются. Причем единственно возможной является наименьшая из использованных концентраций стабилизатора – 0,1 мас. %. Именно при введении стабилизатора в таком количестве

удаётся избежать резкого падения деформационно-прочностных свойств. Добавление стабилизатора в большем количестве не только не улучшает, но и приводит к резкому падению деформационных свойств. Данная особенность композиций, содержащих тальк, требует дальнейшего исследования с применением других классов стабилизаторов. Для композиций, содержащих мел, при увеличении содержания стабилизатора наблюдается сохранение деформационно-прочностных свойств на более высоком уровне. Наилучшие показатели свойств отмечены при использовании 0,7 мас. % стабилизатора.

Таким образом, на основании проведенных исследований термостабильности композиций полиэтилена были выявлены некоторые особенности теплового старения наполненных и ненаполненных композитов, требующие дальнейшего изучения.

### Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под общ. ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. 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.
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. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

### АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ РОТАЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ

The general directions of the use of computers in the plastics processing industry are resulted in the article. The special attention is given to the use of computers with the specialized software at the rotational molding during the stage of product design. The analysis of the stress state of the products during their exploitation is made in the work by using the program CosmosWorks 2006 which are based on the final elements method. Both existing and developed product's designs were analyzed. As a result of calculations the optimal product's design that can be used during long time because the stress in this part during exploitation is less then the strength of a polymeric material is selected. The received results have laid down in the basis of mold designing for producing part «fuel tank» on the «Borisov plant of plastic products».

**Введение.** Любой процесс переработки полимерных материалов, в том числе и ротационное формование, направлен на получение изделия, которое отвечает всем эксплуатационным требованиям. Для большинства изделий, получаемых ротационным формованием, показательными являются физико-механические характеристики.

Изделия могут разрушаться либо необратимо изменять свои показатели по многим причинам, например, вследствие применения некачественного материала или нерациональной конструкции изделия, из-за действия окружающей среды, ввиду несоблюдения режима процесса производства и др. Поэтому важно уже на стадии проектирования изделия предусмотреть возможные условия его эксплуатации для прогнозирования его поведения в этих условиях.

Как и в случае других процессов и изделий, компьютеры широко применяются при ротационном формовании. Использование компьютера охватывает широкий ряд задач, начиная с проектирования твердой модели изделия, конструирования формы, управления производственным процессом и заканчивая контролем качества продукции. Такие программы, как AutoCAD, Pro-Engineer, IronCAD, SolidWorks и CADKey, позволяют конструировать изделие в виде трехмерной модели, которая в последующем является отправной точкой для построения чертежей, моделирования сборок элементов, а также для написания программ обработки деталей на станках с числовым программным управлением (ЧПУ). Последнее особо перспективно, так как несмотря на то, что большинство ротационных форм в настоящее время производятся из литого алюминия, растет интерес к формам, изготавливаемым из алюминия механической обработкой. Обработанные алюминиевые формы можно получить при помощи трехмерного программного обеспечения при использовании ЧПУ, управляющего многокоординатными станками. Также растет

интерес к отделке формирующей поверхности оснастки из литого алюминия на ЧПУ станках, а также к отделке и сверлению готовых отформованных изделий [1, 2].

**Основная часть.** Компьютеры также применяются для расчета напряженного состояния изделия при его нагружении в процессе эксплуатации. Если форма изделия или нагрузка сложная, или если нагрузки являются динамическими, неустановившимися или периодическими, то простые формулы расчета изделия использовать нельзя, требуются более сложные математические модели. Для решения этих проблем в последнее время разработаны программы для комплексного компьютерного анализа.

Универсальным математическим способом является анализ методом конечных элементов (АМКЭ) [1]. В настоящее время при помощи АМКЭ возможно решение чрезвычайно сложных, зависящих от температуры, динамически нагруженных систем с весьма сложной зависимостью скорости деформации от скорости нагружения в уравнении деформированного состояния. Традиционные методы решения подобных задач предполагают, что структура является цельной сплошной средой, которая полностью описывается математическими уравнениями. АМКЭ заменяет структуру счетным количеством элементов конечного размера. Затем эти элементы обычно описываются рядом алгебраических уравнений, которые связаны посредством границ элементов (граничные условия). Эти уравнения одновременно решаются в основном с помощью обратных матриц алгебраических коэффициентов. Элементы являются «конечными», а взаимосвязи между элементами – «узлами». Метод замены сплошной среды набором связанных элементов известен как «дискретизация».

В работе для определения возможности прогнозирования эксплуатации изделия были проведены расчеты напряженного состояния различных изделий, получаемых методом ротационного формования, при нагружении их в

процессе эксплуатации. Для расчета в программе SolidWorks 2006 были созданы трехмерные модели исследуемых изделий, производимых в ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий». В программе CosmosWorks 2006 были смоделированы ситуации нагружения изделия в процессе эксплуатации. При использовании изделия «Контейнер для сбора мусора» воспринимает действие либо силы тяжести мусора на дно контейнера, либо давление находящейся внутри жидкости, которая действует на дно и стенки контейнера. Спроектирован случай неподвижного размещения контейнера на опоре, а также случай его перемещения.

Общий вид изделия «Контейнер для сбора мусора вместимостью 120 л» (далее «Контейнер 120 л») приведен на рис. 1.

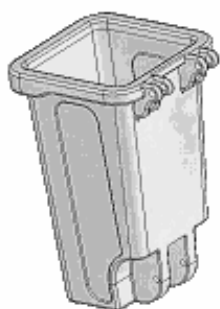


Рис. 1. Общий вид изделия «Контейнер 120 л»

Выделим условия нагружения изделия «Контейнер 120 л» в процессе его эксплуатации:

- 1) на неподвижное изделие действует груз весом 500 Н (50 кг) (точка приложения – дно изделия);
- 2) на передвигаемое изделие действует груз весом 500 Н (50 кг) (точка приложения – дно изделия);
- 3) на неподвижное изделие действует жидкость с давлением 8 кПа (точки приложения – дно и стенки изделия);
- 4) на передвигаемое изделие действует жидкость с давлением 8 кПа (точки приложения – дно и стенки изделия).

В программе CosmosWorks 2006 путем задания величины и точек приложения нагрузки, а также задания ограничений (граничных условий) смоделированы все приведенные выше ситуации.

Перечисленные ситуации нагружения изделия полностью соответствуют реальной эксплуатации изделия на практике, что максимально приближает расчетные величины к реальным.

Результаты расчетов изделия «Контейнер 120 л» в виде распределения напряжений по объему изделия представлены на рис. 2.

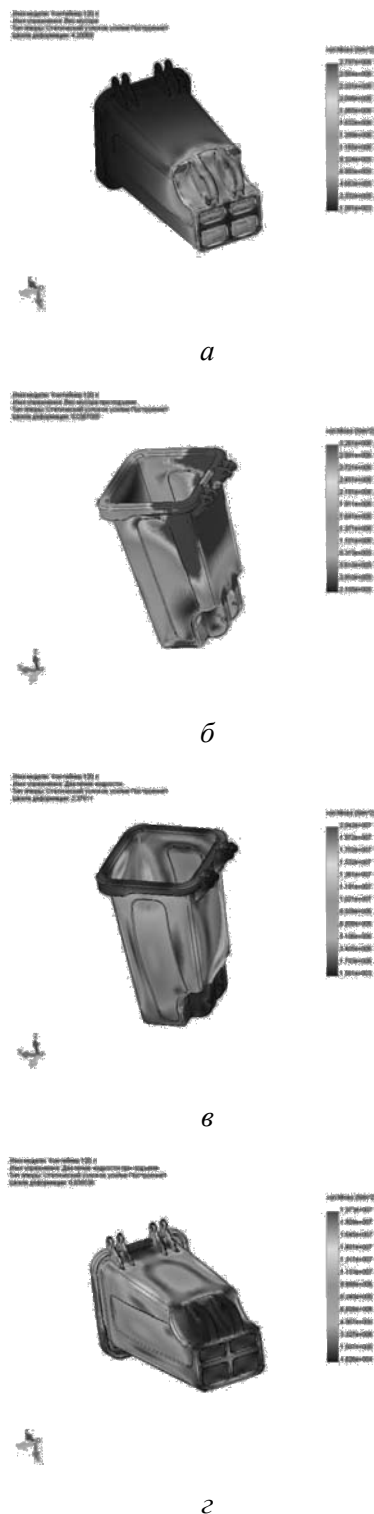


Рис. 2. Распределение напряжений по объему изделия «Контейнер 120 л»: а – статичное изделие под весом груза; б – подвижное изделие под весом груза; в – статичное изделие под действием давления жидкости; г – подвижное изделие под действием давления жидкости

В результате расчетов выявлено, что величина возникающих в изделии напряжений не превышает 4 МПа.

Аналогичные расчеты проведены для изделия «Контейнер для сбора мусора вместимостью 700 л» (далее «Контейнер 700 л»). Для этого смоделирована трехмерная модель изделия, общий вид которого представлен на рис. 3.

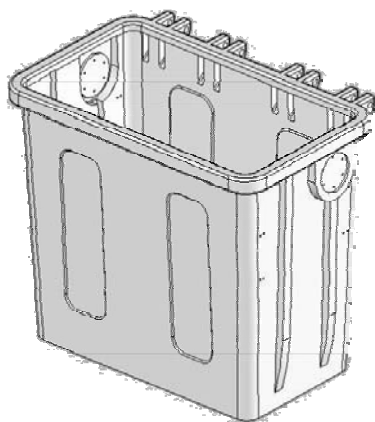


Рис. 3. Общий вид изделия «Контейнер 700 л»

Для решения поставленной задачи смоделированы условия нагружения изделия «Контейнер 700 л» в процессе его эксплуатации:

- на неподвижное изделие действует груз весом 2000 Н (200 кг) (точка приложения – дно изделия);
- на передвигаемое изделие действует груз весом 2000 Н (200 кг) (точка приложения – дно изделия);
- на неподвижное изделие действует жидкость с давлением 8 кПа (точки приложения – дно и стенки изделия);
- на передвигаемое изделие действует жидкость с давлением 8 кПа (точки приложения – дно и стенки изделия);
- падение изделия с высоты 1 м.

Все смоделированные в программе CosmosWorks 2006 ситуации нагружения изделия полностью соответствуют реальной эксплуатации изделия на практике.

Результаты расчета изделия «Контейнер 700 л» в виде распределения напряжений по объему изделия представлены на рис. 4.

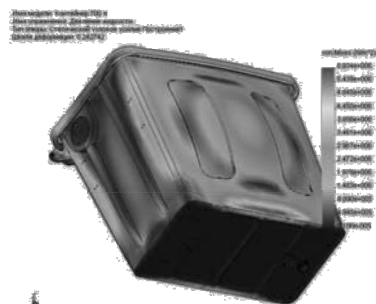
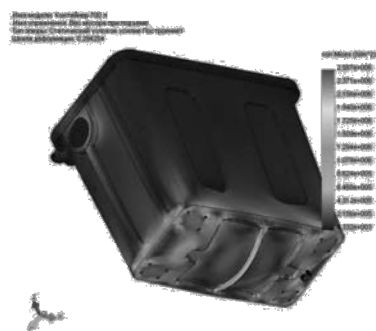
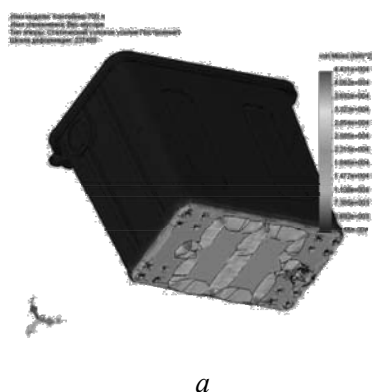


Рис. 4. Распределение напряжений по объему изделия «Контейнер 700 л»:  
а – статичное изделие под весом груза;  
б – подвижное изделие под весом груза;  
в – статичное изделие под действием давления жидкости;  
г – подвижное изделие под действием давления жидкости;  
д – ситуация падения изделия с высоты 1 м

В результате расчетов выявлено, что возникающие в изделиях напряжения существенно ниже прочности материала изделия ( $\sigma_T = 16$  МПа). Это свидетельствует о возможности их эксплуатации в данных условиях. Этот факт подтверждается безотказным (при соблюдении технологического режима производства) использованием изделия на практике.

В ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий» была поставлена задача разработки конструкции нового изделия – ящика тарного, способного выдерживать нагрузки в 200 Н на дно ящика, а также предназначенного для хранения и транспортировки груза штабелями в 3 ряда. Для решения задачи было проведено проектирование изделия в пакете SolidWorks 2006.

Исходные данные для проектирования изделия «Ящик тарный» следующие:

- 1) габаритные размеры ящика: длина – 700 мм; ширина – 490 мм; высота – 460 мм;
- 2) вес груза, переносимого в ящике, – 20 кг;
- 3) материал изделия – ПЭНД с пределом прочности 16 МПа;
- 4) хранение ящиков – штабелями в 3 ряда.

Общий вид разработанного изделия «Ящик тарный» приведен на рис. 5.

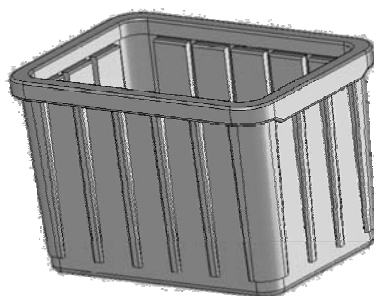


Рис. 5. Общий вид изделия «Ящик тарный»

Для проведения анализа модели изделия в пакете CosmosWorks 2006 были сформулированы условия эксплуатации изделия «Ящик тарный»:

- на неподвижное изделие действует груз весом 200 Н (20 кг) (точка приложения – дно изделия);
- на переносимое изделие действует груз весом 200 Н (20 кг) (точка приложения – дно изделия);
- хранение изделия с грузом (нижний ряд) (точка приложения – кромка изделия);
- хранение изделия с грузом (средний ряд) (точки приложения – кромка и дно изделия).

Результаты расчета изделия «Ящик тарный» в виде распределения напряжений по объему изделия представлены на рис. 6.

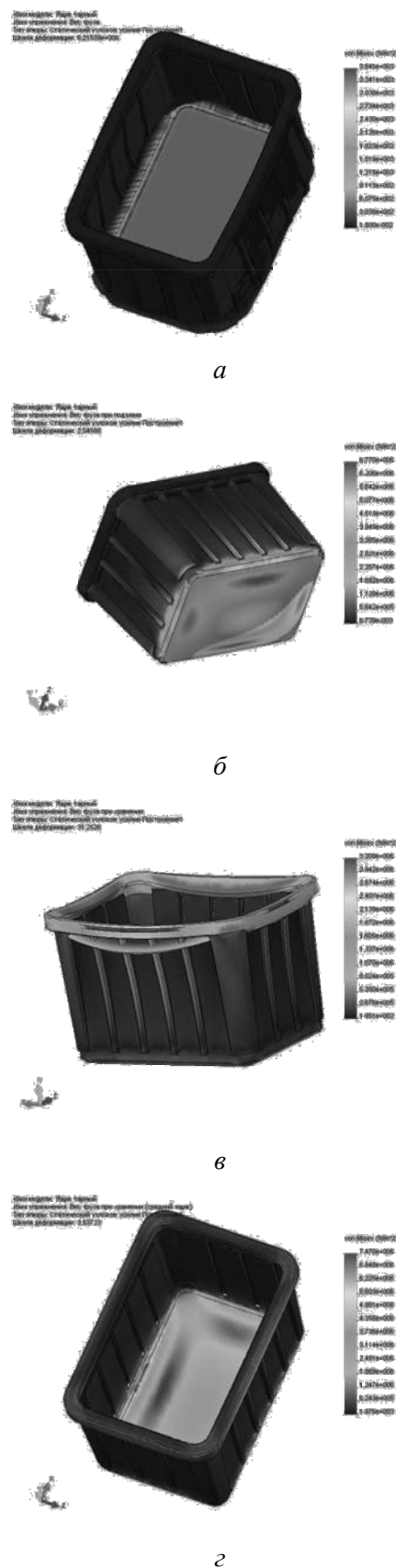


Рис. 6. Распределение напряжений по объему изделия «Ящик тарный»:  
 а – статичное изделие под весом груза;  
 б – подвижное изделие под весом груза;  
 в – случай хранения груза (нижний ящик);  
 г – случай хранения груза (средний ящик)



В результате расчетов выявлено, что при данных условиях эксплуатации изделие может длительное время использоваться без разрушения, так как напряжения, возникающие в изделии при его нагружении, существенно ниже прочности материала изделия. Полученные результаты подтвердили возможность применения разработанной конструкции изделия и легли в основу проектирования технологической оснастки для изготовления изделия «Ящик тарный». Кроме того, конструкция изделия способствует легкому его получению, в особенности ротационным формованием. Технологическая оснастка для получения разработанного изделия методом ротационного формования не содержит сложных конструктивных элементов, поэтому может быть быстро и недорого изготовлена.

Кроме того, в процессе разработки и анализа напряженного состояния изделия сформулированы некоторые рекомендации по проектированию изделий, получаемых ротационным формованием. Соблюдение этих принципов позволит получать изделия, способные длительно эксплуатироваться без разрушения. Основные из них:

1) рекомендуемые значения *углов уклона* поверхностей изделия лежат в пределах 2–5° (такие значения позволяют легко извлекать изделие из формующего инструмента после его усадки в процессе охлаждения). Не рекомендуется использовать в изделии идеально параллельные стенки, так как, кроме того, что это затруднит извлечение изделия, повышается возможность коробления изделия при его охлаждении. Также рекомендуется располагать противоположные стенки изделия на расстоянии не менее трехкратной толщины стенки изделия. Это позволяет порошку беспрепятственно перемещаться внутри формы [3];

2) нежелательно наличие в изделии *острых углов*, так как они являются концентраторами внутренних напряжений, а также затрудняют процесс формования (порошок с трудом попадает в маленькие радиусы, затрудняется теплопередача в этой области изделия, и, как следствие, возможно получение недоформованных изделий);

3) рекомендуется использовать как можно большие радиусы скругления. *Наименьший радиус скругления* в каждом конкретном случае выбирается в зависимости от конструктивных особенностей изделия и выполняемых им

функций. Скругления внешних и внутренних поверхностей изделия должны обеспечивать равномерность толщины стенки изделия;

4) структурную *прочность* изделию можно придать, прежде всего, путем добавления упрочняющих элементов, таких как скругленные углы с большими радиусами, полые вставки, ребра. Сплошные *ребра* не могут быть получены ротационным формованием. Рекомендуются полые ребра, у которых соотношение ширины к глубине ребра больше чем один.

Однако поскольку спектр изделий, получаемых ротационным формованием, довольно широк (контейнеры, резервуары, баки, мячи, манекены), то помимо приведенных выше рекомендаций необходимо учитывать и функциональность изделия. Зачастую именно выполнение изделием определенной специальной функции мешает реализации всех вышеуказанных принципов конструирования.

**Заключение.** В результате расчетов была спрогнозирована возможность использования изделия по заданным условиям эксплуатации. Метод оценки напряженного состояния позволяет быстро и надежно определять недостатки конструкции и наиболее слабые места проектируемого изделия, что позволяет на стадии разработки изделия вводить в его конструкцию необходимые изменения (дополнительные упрочняющие элементы).

Проведенный анализ напряженного состояния изделия показал, что разработанная конструкция нового изделия отвечает всем требованиям, как конструктивным, так и эксплуатационным, что дает возможность применять ее на практике. Выработанные в процессе разработки и анализа изделия рекомендации могут быть использованы для проектирования новых изделий, получаемых ротационным формованием.

### Литература

1. Мэллой, Р. А. Конструирование пластмассовых изделий для литья под давлением / Р. А. Мэллой; пер. с англ.; под ред. В. А. Брагинского, Е. С. Цобкалло, Г. В. Комарова. – СПб.: Профессия, 2006. – 512 с.
2. Huebner, K. H. The Finite Element Method for Engineers / K. H. Huebner. – New York: John Wiley&Sons, 1980. – 200 p.
3. Beall, G. L. Rotational Moulding of Plastics 2nd ed. / G. L. Beall ed. by R. J. Crawford. – Taunton, Somerset, England: Research Studies Press Ltd., 1996. – 450 p.

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

## БЕЗОТХОДНЫЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Work is devoted to creation of without waste ecologically safe processes of manufacture of technological products from polymeric materials. It is shown, that introduction in matrix polymer complex modifiers allows to raise physicomechanical properties and to stabilize technical characteristics on a material during processing. It allows to use completely technological waste products by manufacture of basic production of the technological documentation corresponding to all requirements with preservation of high operational characteristics.

**Введение.** Сегодня нет сферы деятельности человека, где бы полимерные материалы не нашли широкого эффективного применения.

Рост объемов производства и увеличение потребления полимерных материалов как следствия технологического развития современного общества приводят к непрерывному накоплению полимерных отходов. На сегодняшний день в промышленности практически отсутствуют безотходные технологии переработки полимерных материалов в изделия.

В соответствии со структурой потребления полимерные отходы подразделяются на отходы производства (технологические отходы производства и отходы производственного потребления) и бытовые отходы [1].

Технологические отходы производства (литники, грат, бракованные изделия, отходы пусконаладочных работ) представляют собой высококачественное сырье. Такие отходы дробят и используют как добавки в небольших количествах к первичному сырью или для изготовления пластмассовых изделий с пониженными требованиями к физико-механическим свойствам.

При переработке полимеры подвергаются воздействию высоких температур, сдвиговых напряжений, что способствует протеканию механохимических процессов и изменению структуры материала, влияющих на физико-механические и технологические свойства. При механодеструкции разрушаются длинные макромолекулы, и молекулярная масса полимера несколько снижается [2].

Уже 2- или 3-кратная переработка полипропилена в литьевой машине или экструдере несколько ухудшает его физико-механические свойства и не позволяет без введения модификатора использовать вторичный полипропилен вместо первичного [3].

Актуальной проблемой на сегодняшний день считается применение вторичного полимерного сырья для изготовления основной продукции.

Эффективным методом создания качественных полимерных материалов с использованием вторичных полиолефинов является модификация, цель которой – получение однородных по структуре композиционных ма-

териалов с улучшенными воспроизводимыми физико-механическими свойствами [4].

При введении малых количеств модификаторов повышаются физико-механические свойства материала, увеличивается долговечность, повышается работоспособность изделий из пластмасс [5].

Создание новых полимерных композиций с заданными характеристиками требует применения методов направленного регулирования их структуры и свойств путем введения модификаторов. Один из методов модификации полипропилена – введение различных полимерных добавок.

В работах [5, 6] показано, что внесение в базовый полимер в качестве модификатора 1–7% полимера другой химической природы приводит к повышению комплекса свойств полимера, в том числе физико-механических характеристик, термоокислительной стабильности полимера и сохранению высокого уровня этих свойств при многократной переработке композиционного материала.

При изготовлении ориентированных изделий заготовка из полимерного материала в высокоэластическом состоянии подвергается 5–8-кратной вытяжке, при которой макромолекула полимера разворачивается и ориентируется в направлении действия растягивающей силы.

В процессе производства ориентированной полипропиленовой лески диаметром 2,8–3,2 мм, используемой для изготовления рабочих органов коммунально-уборочной, дорожно-строительной и аэродромной техники, образуется порядка 8–17% технологических отходов. Добавка более 3% дробленых технологических отходов к первичному сырью приводит к дестабилизации технологического процесса на стадии вытяжки и увеличению количества брака, так как повторная вытяжка вторичного полимера вызывает разрушение ориентируемого изделия из-за разрыва С–С-связей в макромолекулах вторичного полимера, исчерпавших свой ресурс ориентации.

**Основная часть.** Целью работы является создание безотходной технологии производства одноосно-ориентированных изделий (лески) из

полипропилена (ПП) введением модифицирующих добавок в исходное сырье.

Ранее проведенными исследованиями [2] установлено, что повышение физико-механических свойств и стабилизация технологических параметров полипропилена достигаются его модифицированием малыми добавками алифатического полиамида ПА-6.

В процессе экструзии расплава полипропилена с добавкой полимерного модификатора при последующем охлаждении происходит совместная кристаллизация этих полимеров с формированием общей кристаллической структуры и образованием переходных слоев, которые обуславливают армирующее действие модификатора, приводящего к повышению прочности при растяжении.

Однако вследствие несовместимости полипропилена и полиамида в процессе вытяжки экструдированной заготовки из модифицированного полиамидом полипропилена наблюдается расслоение материала и разрушение ориентируемого изделия.

Для проведения исследований в качестве базового полимера использовали гомополимер пропилен марки ПП21030, а в качестве модифицирующей добавки – комплексный функционализированный модификатор (КФМ), полученный методом реакционной экструзии механической смеси ПП – ПА в соотношении 1 : 1 с добавлением 1% по отношению к массе ПП диангида карбоновой кислоты (М2) или ангида карбоновой кислоты (М1).

Отливку образцов из полученных композиций осуществляли по технологическим режимам, характерным для базового полимера.

Из анализа полученных результатов исследований следует, что комплексный функционализированный модификатор оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные свойства полипропилена (рис. 1, 2).

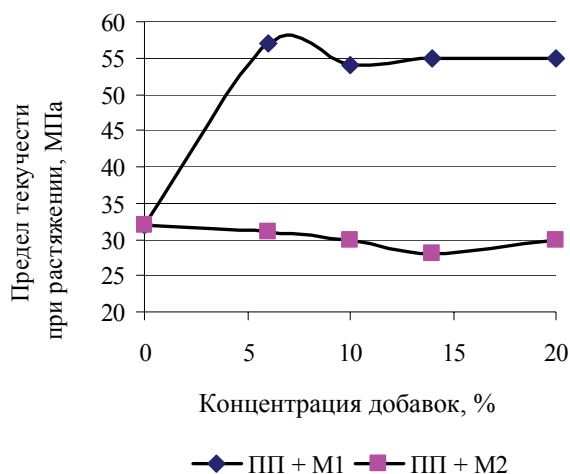


Рис. 1. Зависимость предела текучести при растяжении композиций на основе полипропилена от содержания модифицирующих добавок

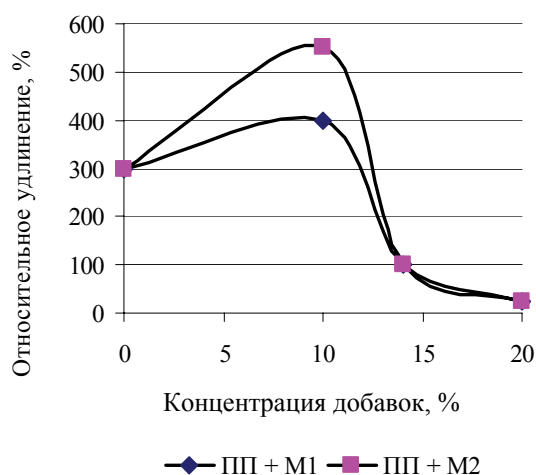


Рис. 2. Зависимость величины относительного удлинения композиций на основе полипропилена от содержания модифицирующих добавок

Повышение деформационно-прочностных свойств полипропилена обусловлено армирующим действием агрегатов полимерного модификатора, равномерно распределенных в объеме композиции (рис. 3), наличием развитой поверхности раздела фаз и протяженностью межфазного слоя, образующегося при введении в базовый полимер другого полимера, а также протеканием механохимических процессов при термомеханическом совмещении компонентов композиции, которые приводят к образованию сополимерных и блоксополимерных продуктов в межфазном переходном слое, способствующих образованию прочной связи полимерная матрица – модификатор.

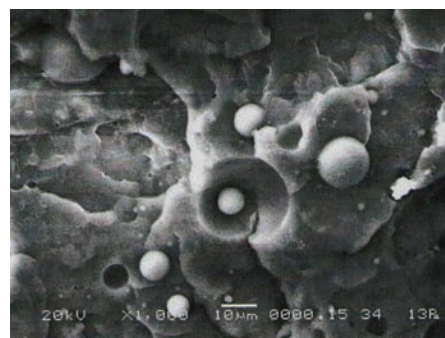


Рис. 3. Структура образца при сколе (композиция ПП + 10% КФМ). Увеличение  $\times 1000$

При одноосной ориентации в процессе вытяжки агрегаты полимерного модификатора трансформируются в волокна, подтверждая тем самым высокую прочность связи с матричным полимером (рис. 4).

При введении полимерных модификаторов изменение структуры происходит в основном в аморфной межсферолитной области полимера. Локализуясь в аморфных прослойках или

выделяясь в самостоятельную фазу, полимерный модификатор повышает подвижность сегментов и молекул [7].



Рис. 4. Структура образца при вытяжке (композиция ПП + 10% КФМ). Увеличение  $\times 2000$

Концентрирование избыточного свободного объема в межфазном слое облегчает протекание релаксационных процессов в нем, повышает эластичность материала и способствует перемещению надмолекулярных образований при ориентации в процессе вытяжки.

Изменение и стабилизация реологических свойств композиции обусловлена содержанием в межфазных слоях сополимерных и блоксополимерных продуктов, способствующих структурированию полимерной смеси и изменению реологических характеристик (рис. 5).

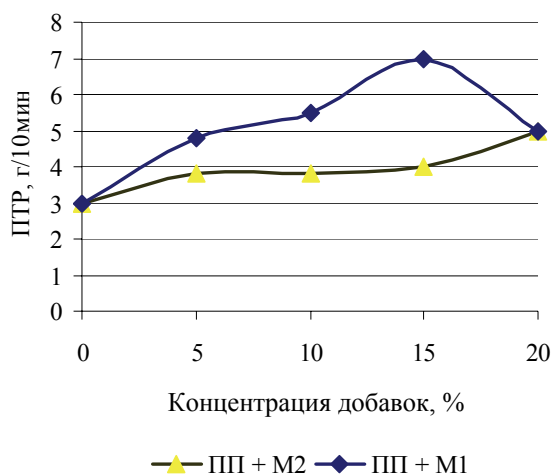


Рис. 5. Зависимость показателя текучести расплава композиций на основе полипропилена от содержания модифицирующих добавок

Введение модификатора КФМ не приводит к значительным изменениям показателя текучести расплава композиции в сравнении с исходным полипропиленом. Это свидетельствует

о стабилизации молекулярной массы материала в процессе переработки.

**Закключение.** Промышленная апробация полученных результатов исследований показала, что их внедрение в производство позволяет получать полипропиленовую леску, удовлетворяющую требованиям нормативно-технической документации, при обеспечении стабильности технологического процесса с содержанием технологических отходов в материале вплоть до 100%. Это, по нашему мнению, обусловлено тем, что при повторном термомеханическом воздействии на материал, содержащий технологические отходы, в механо-химические процессы вовлекается большее количество модификатора, обеспечивая тем самым высокий уровень физико-механических характеристик и стабильность реологических свойств материала.

Аналогичное влияние оказывает комплексный функционализированный модификатор и на вторичный полипропилен [8].

### Литература

1. Григорчук, А. От отходов к грануле. Оборудование для рециклинга (обзор) / А. Григорчук, В. Кондратьев // Пластикс. – 2003. – № 5. – С. 20–31.
2. Гликштерн, М. В. Нуклеирующие добавки для полипропилена / М. В. Гликштерн // Пластикс. – 2002. – № 6. – С. 13–14.
3. Марков, А. В. Ориентированные композиционные полимерные пленки / А. В. Марков, С. В. Власов // Полимерные материалы. – 2004. – № 1. – С. 8–11.
4. Вторичная переработка пластмасс / ред. Ф. Ла Мантия; пер. с англ.; под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
5. Полимерные смеси: в 2 т. / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 452 с.
6. Мануленко, А. Ф. Создание абразиво-стойких триботехнических материалов на основе смесей «термопласт-термоэластопласт»: автореф. дис. ...канд. техн. наук / А. Ф. Мануленко. – Гомель, 1987. – 16 с.
7. Акутин, М. С. Материалы повышенной прочности на основе полиолефинов и полиамидов с регулируемой структурой / М. С. Акутин, М. Л. Лебедева, Е. Д. Кравченко // Пластические массы. – 1992. – № 4. – С. 20–22.
8. Особенности получения композиций на основе полипропилена для изготовления однооснаправленной продукции / Н. Р. Прокочук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 44–47.

Е. И. Кордикова, ст. преподаватель;  
А. В. Спиглазов, ст. преподаватель; В. П. Ставров, профессор

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ ОТХОДОВ И ВТОРИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Opportunity of use of textile withdrawals as far as filler and polypropylene as far as binding for manufacturing of heat-insulating materials is researched. Complex of researches of thermophysical and physical material properties is leaded, and also calculations in analytical system, that showed perspective of application of researched material as far as heat-insulation materials. The presented results give the chance to estimate behaviour of the material formed of a waste of textiles and a polymeric sacking, at influence of photooxidizing ageing. These data can be used by working out of a design of products, definition of area and conditions of effective application of the specified materials.

**Введение.** В числе основных требований, предъявляемых к теплоизоляционным материалам и изделиям, – теплопроводность не более 0,175 Вт/(м · °С) при 25°С; средняя плотность не более 600 кг/м<sup>3</sup>; стабильные физико-механические и теплотехнические свойства; отсутствие выделений токсичных веществ и пыли в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации [1, 2]. Многие полимерные материалы и композиции удовлетворяют этим требованиям, поэтому нашли применение в гражданском и промышленном строительстве для изоляции трубопроводов холодного и горячего водоснабжения, тепловых сетей при надземной и подземной (в каналах и тоннелях) прокладках; технологических трубопроводов [1]. Наряду со стекловатой и полистирольным пенопластом все шире используют вспененный фенопласт, различные композиции на основе термореактивных связующих и наполнителей, в частности стекловолокна, льнокустры, текстильных отходов [2]. В то же время по-прежнему актуальна задача повышения эффективности тепловой изоляции при одновременном снижении ее стоимости.

**Основная часть.** Оценивали теплофизические свойства и пригодность использования для изготовления теплоизоляционных изделий композиций, полученных путем совмещения бытовых текстильных отходов и полипропиленовой мешковины (по 50 мас. %).

Образцы для определения показателей теплофизических и механических свойств вырезали из плит, изготовленных на экспериментальной установке по методу пласт-формования при режимах, которые указаны в табл. 1.

Определяли плотность, коэффициенты тепло- и температуропроводности, показатели механических свойств – модули упругости и разрушающие напряжения.

Коэффициент теплопроводности определяли по ГОСТ 7076-99 «Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме на приборе ИТС-1» (НПП «Интерприбор», г. Челя-

бинск). Условия соответствуют требованиям к определению теплопроводности строительных и теплоизоляционных материалов.

Таблица 1

### Режимы изготовления образцов

| Показатель               | Значение |
|--------------------------|----------|
| Пластикация в экструдере |          |
| Температура, °С          | 170–210  |
| Прессование              |          |
| Давление, МПа            | 8        |
| Температура формы, °С    | 20       |
| Время выдержки, мин      | 5        |
| Охлаждение               |          |
| Температура, °С          | 80       |
| Продолжительность, мин   | 10       |

Коэффициент теплопроводности вычисляли по формуле

$$\lambda = \frac{dq}{\Delta T},$$

где  $d$  – толщина образца, м;  $q$  – плотность теплового потока, проходящего через образец, Вт/м<sup>2</sup>;  $\Delta T$  – разность температур между противоположными гранями образца, К.

Коэффициент температуропроводности находили по времени достижения заданной температуры в центре плоского образца, нагреваемого между плоскопараллельными плитами, из соотношения

$$a = \frac{h^2}{\pi^2 t} \ln \left[ \frac{4}{\pi} \frac{T_1 - T_0}{T_1 - T(t)} \right],$$

где  $h$  – высота образца, мм;  $t$  – время достижения заданной температуры в центре образца, с;  $T_0$  – начальная температура образца, °С;  $T_1$  – температура плит, °С;  $T(t)$  – заданная температура в центре образца, °С.

Плотность определяли по результатам измерения массы и объема образцов. Удельную теплоемкость оценивали по свойствам компонентов и составу композиции.



Показатели теплофизических свойств материала связаны известным соотношением

$$a = \frac{\lambda}{c\rho},$$

где  $a$  – температуропроводность,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ;  $c$  – удельная теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $\rho$  – плотность материала,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Водопоглощение и механические свойства определяли по стандартизованным методикам.

Значения теплофизических и физико-механических свойств представлены в табл. 2.

Таблица 2  
**Теплофизические и механические свойства материала**

| Показатель                                                          | Значение показателя |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$                                   | 1,1                 |
| Коэффициент температуропроводности, $\text{мм}^2/\text{с}$          | 0,11                |
| Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ | 0,165               |
| Модуль упругости, ГПа:                                              |                     |
| – при изгибе                                                        | 3,8                 |
| – при растяжении                                                    | 2,5                 |
| Изгибающее напряжение при разрушении, МПа                           | 41,8                |
| Прочность при разрыве, МПа                                          | 19,3                |
| Водопоглощение за 24 ч, %                                           | 0,57                |
| Открытая пористость, %                                              | 5,0                 |

Анализ структуры материала показал, что пористость материала обусловлена наличием промежутков между волокнами, при этом поры имеют неопределенную форму и образуют систему сообщающихся между собой воздушных плоскостей (рис. 1, а).

Как видно из табл. 2, полученный материал имеет показатели свойств в диапазоне значений, типичных для теплоизоляционных материалов.

Из композиции текстильных и полимерных волокон по методу пласт-формования могут быть изготовлены, например, элементы изоляции труб, размеры и форма которых оптимальна по условиям монтажа и последующей эксплуатации. При этом возможно также создание воздушных промежутков, повышающих теплоизолирующую способность изделий и эффективность конструкции.

По методу конечных элементов рассчитывали толщину и другие геометрические параметры теплоизолирующих элементов для труб диаметром от 75 до 250 мм при температуре теплоносителя  $95^\circ\text{C}$ . Теплоизоляционные свойства элементов сравнивали с пенополиуретановой изоляцией труб, используемой в промыш-

ленности, по мощности теплового излучения с наружной поверхности.

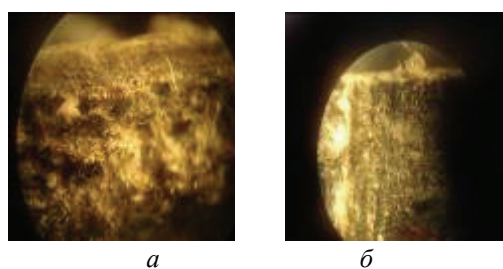


Рис. 1. Микрофотографии места разрушения (а) и поверхности образца (б) после старения

Расчетная толщина теплоизолирующего слоя в конструкции, показанной на рис. 2, составляет 20–45 мм в зависимости от диаметра трубы.

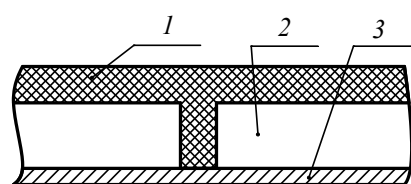


Рис. 2. Теплоизоляция трубы:  
1 – теплоизоляционный кожух;  
2 – воздушная прослойка; 3 – труба

Теплоизоляционные элементы труб, получаемые по методу пласт-формования из бытовых отходов текстиля и полипропилена, имеют себестоимость не более 2500 руб. за 1 кг в изделии, поэтому вполне конкурентоспособны.

Композиционный материал (КМ) получали путем прессования (пласт-формования) пластицированной композиции из разволокненных текстильных отходов и полипропиленовой мешковины. Комплексное климатическое воздействие на материал моделировали путем фотостарения в условиях облучения ртутно-кварцевой лампой. Испытания проводили в климатической испытательной камере «Feutron».

Образцы экспонировали на расстоянии 400 мм от источника излучения при включенной приточно-вытяжной вентиляции.

Климатический режим светотеплового старения: температура в климатической камере –  $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ ; относительная влажность воздуха –  $(60 \pm 2)\%$ ; режим облучения – УФ –  $61,4 \text{ Вт}/\text{м}^2$ , ИК –  $454 \text{ Вт}/\text{м}^2$ , видимый диапазон –  $512 \text{ Вт}/\text{м}^2$ ; временной интервал – 1464 ч (2 мес.).

Стойкость КМ к воздействию излучения оценивали по результатам визуального осмотра поверхности и изменению показателей физико-механических свойств – плотности, разрушающих напряжений при растяжении и изгибе и модулей упругости при растяжении и изгибе, а также влагопоглощения экспонированных образцов.

Коэффициент старения вычисляли по следующей формуле:

$$K = \frac{D_1}{D},$$

где  $D_1$  и  $D$  – показатели свойств соответственно после и до воздействия внешнего фактора.

Энергию активации термоокислительной деструкции находили по результатам термогравиметрического анализа образцов в воздушной среде в динамическом режиме на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей (тип ОД-103 фирмы «МОМ»). Скорость линейного повышения температуры до 500°C составляла 5°C/мин. Навеска 200 мг. Эффективную энергию активации рассчитывали по кривым потери массы, построенным путем двойного логарифмирования, удовлетворяющим уравнению [3]:

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

где  $\Delta m$  – потеря массы образца, %;  $E_d$  – энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $\Delta T$  – разность температур, соответствующая  $\Delta m$ , К;  $V_{\text{нагр}}$  – скорость нагрева, К.

Энергию активации определяли по углу наклона линейной зависимости  $\ln \ln \left( \frac{100}{100 - \Delta m} \right)$  от  $1/T$  по формуле

$$E_d = Rtg\alpha.$$

В каждом случае проверяли линейность зависимости в диапазоне температур 290–390°C. Погрешность оценки эффективной энергии активации процесса деструкции находилась в пределах 5%. В табл. 3 представлены результаты определения основных эксплуатационных характеристик материала.

Полученные значения плотности практически не изменяются после ускоренного старения в течение 2 мес. Коэффициенты снижения характеристик в этом случае практически равны единице.

Модуль упругости и прочность при изгибе в результате воздействия почти не изменились и имеют значения, близкие к исходным. Модуль упругости и прочность при растяжении изменились значительно – на 11,6 и 34,5% соответственно. Изменения прочностных характеристик связаны, очевидно, с более интенсивными разрушениями тканого наполнителя, особенно в поверхностных слоях. Об этом свидетельствуют исследования микроструктуры поверхностного слоя и мест разрушения образцов после ускоренного старения (рис. 2).

Относительное снижение большинства исследованных показателей свойств КМ не превышает 10%.

Таблица 3

Показатели свойств материала

| Показатель                                                | Значения показателя свойств |                      |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
|                                                           | до старения $D$             | после старения $D_1$ |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                              | 1011                        | 1002                 |
| Разрушающее напряжение, МПа:                              |                             |                      |
| – при изгибе                                              | 37,43                       | 36,06                |
| – при растяжении                                          | 18,8                        | 12,3                 |
| Модуль упругости, ГПа:                                    |                             |                      |
| – при растяжении                                          | 1,41                        | 1,3                  |
| – при изгибе                                              | 2,5                         | 2,21                 |
| Энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль | 47,8                        | 46,3                 |

На основании этого можно сделать вывод о том, что процесс фотостарения не приводит к существенному снижению основных физико-механических свойств и энергии активации термоокислительной деструкции КМ, а исследуемый композиционный материал достаточно стабилен в условиях фотостарения.

**Закключение.** Материалы, получаемые из бытовых отходов текстиля и полимеров, удовлетворяют требованиям к теплоизоляционным материалам. Эффективность теплоизоляционных элементов труб может быть повышена за счет создания воздушных промежутков, например ячеистой структуры изделия. Показана достаточная стабильность композиционного материала, получаемого из отходов текстиля и полипропиленовой мешковины, в условиях фотоокислительного старения. Полученные данные могут быть использованы при разработке конструкции изделий и определении области и условий их эффективного применения.

Исследования выполнены по заданию 4.03 ГНТП «Ресурсосбережение-2010».

### Литература

1. Основы технологии отделочных, тепло- и гидроизоляционных материалов / В. Д. Глуховский [и др.]. – Киев: Будівельник, 1986. – 320 с.
2. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю. П. Горлов. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
3. Райх, Л. Динамический гравиметрический анализ при деструкции полимеров / Л. Райх, Д. Леви // Новое в методах исследования полимеров: сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы / под ред. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1968. – С. 148–199.

В. П. Ставров, профессор; А. В. Спиглазов, ст. преподаватель;  
Е. И. Кордикова, ст. преподаватель

### ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ ОТХОДОВ, ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ ПО МЕТОДУ ПЛАСТ-ФОРМОВАНИЯ

Possibility of processing of composite materials on the basis of a textile waste and polypropylene sackings as pressing of the fused preparation binding by a method in cooled equipment is investigated. Directions of possible application of products from the given material under its physicomechanical characteristics are analysed, the basic requirements are defined. The most effective are developed a design of typical products, recommendations about execution of separate elements are given.

**Введение.** Композиционные материалы, получаемые прессованием пластицированных композиций текстильных отходов и полипропиленовой мешковины [1], имеют низкую стоимость, но относительно низкие показатели прочности и жесткости (табл. 1).

Таблица 1

Показатели эксплуатационных характеристик материалов

| Показатель                                             | Значение показателя |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| Линейная усадка, %                                     | 1–2                 |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                           | 1,1                 |
| Коэффициент температуропроводности, мм <sup>2</sup> /с | 0,11                |
| Модуль упругости, ГПа:                                 |                     |
| – при изгибе                                           | 3,8                 |
| – при растяжении                                       | 2,5                 |
| Изгибающее напряжение при разрушении, МПа              | 41,8                |
| Прочность при разрыве, МПа                             | 19,3                |
| Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>                   | 11,6                |
| Прочность при срезе, МПа                               | 30,6                |
| Водопоглощение за 24 ч, %                              | <1,5                |

В то же время эти показатели соизмеримы с характеристиками свойств вторичных термопластичных полимеров, поэтому с учетом низкой цены материала, получаемого из бытовых отходов, представляет интерес выяснить возможность и условия их эффективного применения.

К факторам, ограничивающим области использования таких материалов, относятся климатические воздействия. Очевидно, что предлагаемые изделия должны удовлетворять нормативным требованиям по стойкости к внешним воздействиям.

Цель работы – на основании анализа требований, вытекающих из условий эксплуатации, установить области возможного применения композиционных материалов, получаемых из бытовых отходов текстиля и полимеров.

**Основная часть.** К изделиям, наименее подверженным воздействию климатических факторов, относятся изделия, эксплуатирующиеся в нежилых производственных и подвальных помеще-

ниях и под землей, в траншеях. Возможной сферой использования композиций на основе отходов текстиля и полимеров можно рассматривать также неотчетственные детали, работающие в открытой среде – плитки для тротуаров и дорожек, элементы опалубки, детали теплоизоляции труб, контейнеры для транспортирования материалов и изделий, поддоны для выращивания травы (газонов) и рассады, малые архитектурные формы, компостные и иные емкости для дачных участков и др.

Требования к материалам для каждой из групп изделий нормированы. Так, к половой плитке в подвальных помещениях, согласно СТБ 1064-97, предъявляются следующие требования: водопоглощение не более 0,6 мас. %, предел прочности при изгибе не менее 40,0 МПа, ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза не менее 5,7 кДж/м<sup>2</sup>, истираемость не более 0,1 г/см<sup>2</sup>, морозостойкость не менее 200 циклов, водонепроницаемость. Композиционный материал из отходов текстиля и мешковины вполне соответствует указанным требованиям к водопоглощению и водонепроницаемости при условии защиты поверхности полимерной пленкой (например, полипропиленовой). Различные конструктивные исполнения плитки и элементов ограждения показаны на рис. 1.

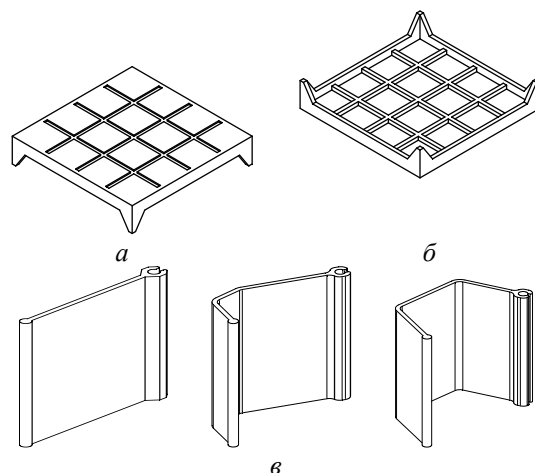


Рис. 1. Элементы обустройства дворовых территорий:

а – лицевая сторона плитки;  
б – тыльная сторона плитки;  
в – элементы ограждения



К материалам опалубки для возведения монолитных бетонных и железобетонных конструкций в соответствии с СТБ 1110-98 жесткие требования по прочностным характеристикам также не предъявляются. Влажность древесины для изготовления поддерживающих элементов (стойки и др.) должна быть не более 22%, а для палубы – не более 18%. По этим критериям возможно изготовление формовочных элементов из композиций на основе текстильных отходов (рис. 2, а).

Согласно ГОСТ 22685-89, неметаллические материалы форм для контрольных образцов бетона должны иметь температурный коэффициент линейного расширения не более  $1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  и выдерживать при естественном твердении бетона в условиях 100%-ной относительной влажности давление и температуру окружающей среды до  $60^\circ\text{C}$ . Водопоглощение за 24 ч должно быть не более 1%. Возможное исполнение показано на рис. 2, б.

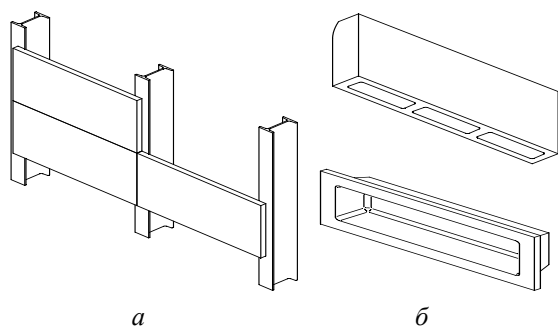


Рис. 2. Формовочные элементы для бетона:  
а – элементы опалубки; б – формы для образцов

В соответствии с СТБ 989-95 плиты льнокоштричные теплоизоляционные должны обладать следующими свойствами: плотность не более  $200 \text{ кг/м}^3$ , предел прочности при изгибе не менее 0,4 МПа, водопоглощение не более 20%, теплопроводность при температуре  $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$  не более  $0,052 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ . По водопоглощению и пределу прочности при изгибе предлагаемый материал удовлетворяет условиям, указанным в стандарте, поэтому возможно его применение в качестве теплоизоляции. Варианты конструкции теплоизоляционных элементов для труб и схема их установки показаны на рис. 3.

Аналогичную конструкцию могут иметь элементы защитного кожуха для укладки кабеля в землю и элементы комплексной системы водоотвода (рис. 4).

Жесткость и прочность конструкции достигается благодаря развитой системе ребер. Целостность конструкции обеспечивается за счет соединительных элементов самих изделий.

Материал изделий, подвергающихся атмосферным воздействиям, например малых архи-

тектурных форм – цветочниц, вазонов, скамеек, компостных и иных емкостей для дачных участков (рис. 5), – должен обладать достаточной стойкостью к внешним воздействиям и, кроме того, иметь эстетичный вид.

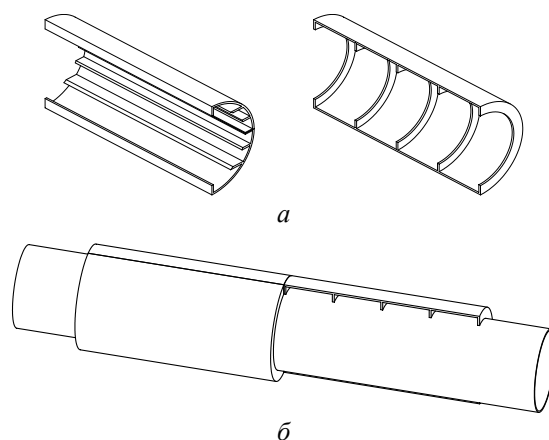


Рис. 3. Теплоизоляция труб:  
а – элементы теплоизоляции;  
б – установка на трубу

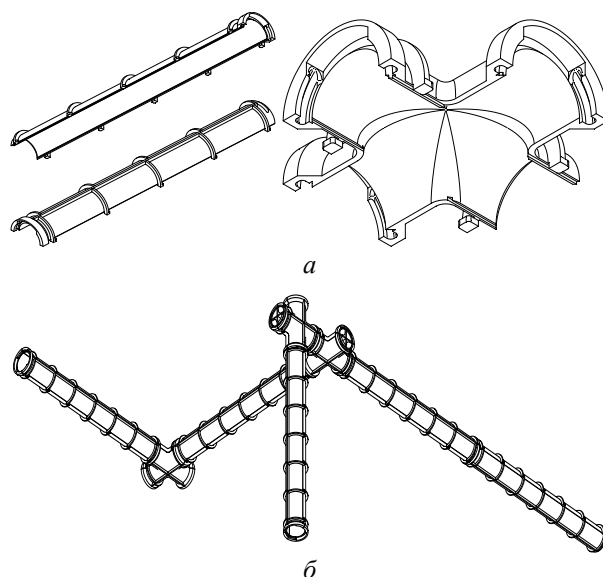


Рис. 4. Трубопровод:  
а – элементы трубопровода;  
б – общий вид трубопровода

Требование стойкости к внешним воздействиям может быть удовлетворено за счет нанесения защитного покрытия на поверхность изделий. Покрытие необходимо также для придания изделию эстетичного вида. Естественный цвет изделий из композиционных материалов, получаемых из отходов текстиля и полипропиленовой мешковины, от темно-серого до черного и к тому же очень неоднородный.

Введение пигментов в расплав позволяет получать изделия только черного или темно-коричневого цвета, что ограничивает возможные области применения материала.

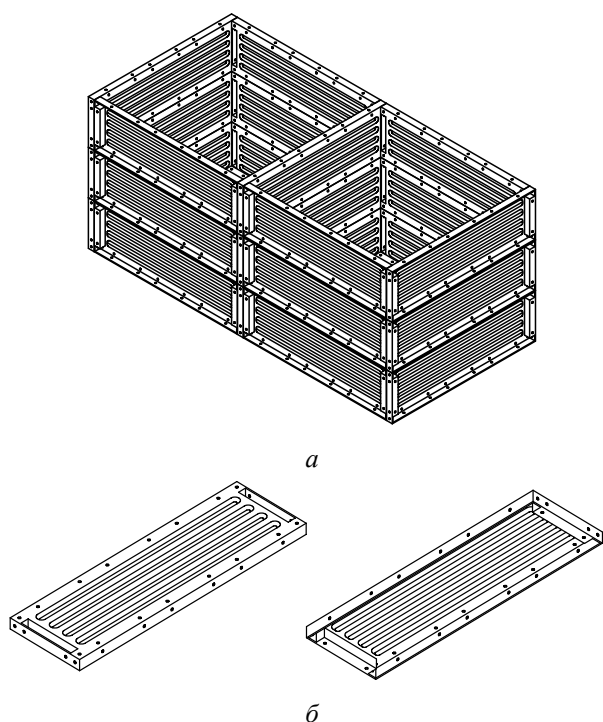


Рис. 5. Контейнер (а) и его элементы (б)

Показана возможность нанесения на поверхность изделий лакокрасочных покрытий, в частности путем грунтовки и окрашивания водно-дисперсионной краской Amphibolin оранжевого цвета (рис. 6, а) и органоразбавляемой алкидной износостойкой эмалью Capalac Hochglanzlack красного цвета (рис. 6, б).

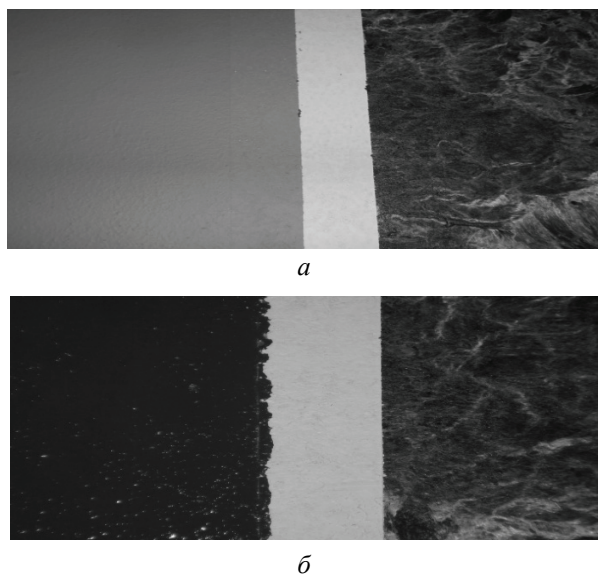


Рис. 6. Образцы с лакокрасочным покрытием:  
а – краска Amphibolin;  
б – эмаль Capalac Hochglanzlack

На лицевую поверхность изделий непосредственно при формообразовании наносили также путем приплавления декоративные покрытия из тканых и нетканых материалов.

Рекомендации по исполнению отдельных конструктивных элементов даны в табл. 2.

Таблица 2

#### Требования к конструкции изделий

| Элемент конструкции             | Исполнение          |
|---------------------------------|---------------------|
| Площадь изделия, м <sup>2</sup> | До 1                |
| Толщина изделия $h$ , мм        | От 4 до 20          |
| Высота ребер, мм                | $(1,5-2,0)h$        |
| Бобышки                         | Формование          |
| Отверстия диаметром менее 50 мм | Сверление           |
| Отверстия диаметром более 50 мм | Формование, вырубка |

Видно, что изделия могут содержать элементы, типичные для процесса прямого прессования, однако при этом необходимо учитывать особенности структуры и вязкопластического течения композиции [2].

**Закключение.** Показаны особенности конструкции изделий, формируемых из отходов текстиля и полимеров для различных областей применения. С учетом этих особенностей могут быть получены конкурентоспособные изделия.

Результаты могут быть использованы при разработке конструкции изделий и оценке эффективности применения.

Работа выполнена в соответствии с заданием 4.03 ГНТП «Ресурсосбережение-2010».

#### Литература

1. Колос, А. А. Формование изделий из композиций текстильных бытовых и полимерных отходов / А. А. Колос, Р. П. Поплавский, А. В. Спиглазов // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–29 мая 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 152–155.
2. Формованные изделия из текстильных бытовых и полимерных отходов / В. П. Ставров [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – Ч. 1. – С. 347–350.

В. П. Ставров, профессор; А. А. Колос, аспирант;  
А. В. Спиглазов, ст. преподаватель; О. И. Карпович, ст. преподаватель;  
А. Л. Наркевич, мл. науч. сотрудник; А. Н. Калинка, инженер

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И СРЕДСТВА ПЕРЕРАБОТКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ ОТХОДОВ В ИЗДЕЛИЯ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Possibility of processing of composite materials on the basis of a textile waste and polypropylene sackings as binding is investigated by various technological methods. The effective way of processing of a waste of textiles on a pressing method in cooled equipment in products of constructional appointment is offered, the design of basic elements of the equipment is developed. The developed technology provides full recycling of a textile waste and a waste of a sacking and does not lead to occurrence of any other waste.

**Введение.** Проблема утилизации твердых бытовых отходов (ТБО) становится все более актуальной для развитых стран [1]. К основным методам переработки ТБО относятся захоронение, сжигание и получение удобрений (табл. 1).

Таблица 1  
Технологии переработки ТБО [1]

| Технология              | Объем использования, % |
|-------------------------|------------------------|
| Захоронение             | 60–90                  |
| Сжигание                | 9–30                   |
| Переработка в удобрения | 1–10                   |
| Прочие                  | ~1                     |

Согласно мировой статистике, от 5 до 10% массы ТБО составляют текстильные изделия.

К традиционным технологиям переработки промышленных и бытовых текстильных отходов относится производство нетканых материалов. Однако низкая производительность, высокая трудоемкость и энергоемкость процесса снижают возможности получения конкурентоспособных материалов и изделий.

Среди других методов утилизации текстиля, извлекаемого из бытовых отходов, весьма привлекательна, но мало изучена технология получения изделий из композиций, содержащих волокнистую компоненту текстильных отходов в качестве наполнителя и отходы термопластичных полимеров в качестве матричного материала.

Цель данного исследования – разработка принципиальной схемы получения формованных изделий из композиций на основе бытовых текстильных отходов и конструкции необходимых для этого технических средств.

**Основная часть.** Для изготовления изделий предложено использовать композицию разволокненных текстильных отходов и полипропиленовой мешковины.

Установлено, что при степенях наполнения 30–50 мас. % вязкость расплава такой композиции и сопротивление течению значительно превышают даже значения, типичные для высокона-

полненных композиций на основе древесных опилок, у которых предел текучести составляет 50–80 кПа [2], а в данном случае он достигает 1 МПа. В связи с этим ограничены возможности применения для переработки таких композиций традиционных методов – экструзии и литья под давлением. Более подходящими представляются прямое прессование в нагреваемой оснастке и прессование композиции, предварительно пластицированной в экструдере, – пласт-формование [2]. Как показали эксперименты, показатели эксплуатационных свойств материалов, полученных по данным методам, отличаются незначительно.

Прямое прессование композиции, загруженной в формообразующую оснастку, не требует специальных средств загрузки, но малопродуктивно и энергоемко из-за необходимости нагрева и охлаждения в каждом цикле изготовления изделия.

Более эффективным по критериям производительности и энергоемкости представляется процесс пласт-формования. В этом случае можно исключить малопродуктивные и энергоемкие операции мойки и сушки текстиля.

Предлагаемая технологическая схема переработки композиций на основе текстильных отходов включает операции подготовки сырья, совместного разволокнения текстильных отходов и полипропиленовой мешковины, пластикации композиции и ее прессования.

Сортировка и предварительная подготовка бытовых текстильных отходов и полипропиленовой мешковины аналогичны подготовке к производству нетканых материалов.

Совместное измельчение и разволокнение текстильных отходов и полипропиленовой мешковины и формирование тюков или рулонов (лент), пригодных для транспортирования и последующей переработки, также выполняются с использованием измельчителей и щипальных машин, имеющихся на комбинатах нетканых материалов. Например, трехбарабанная машина фирмы DELL'ORCO & VILLANI имеет производительность 4,5 т волокна в смену, а пятибарабанная – до 10 т. Разволокненное сырье уплотняют на прессах, упаковывают в тюки.

Для дозированной подачи волокнистой композиции, которая поступает на переработку в тюках, необходим загрузочный бункер, оснащенный средствами равномерного отделения волокнистой массы, питающий транспортер и бункер-дозатор.

По экономическим соображениям наиболее целесообразна пластикация композиции в двухчервячном экструдере. В этом случае производительность выше, а энергоемкость более чем в 2 раза меньше по сравнению с пластикацией в одночервячном экструдере. Поэтому с целью достижения более высокой производительности процесса и снижения его энергоемкости применение одночервячного экструдера требует наличия специальных средств загрузки композиции и отработки режимов пластикации.

С целью отработки технологии дозированного ввода композиции в экструдер, режимов пластикации композиции и формообразования изделий разработана экспериментальная установка на базе червячного экструдера ЧП32-25 и гидравлического пресса с номинальным усилием 500 кН (рис. 1).

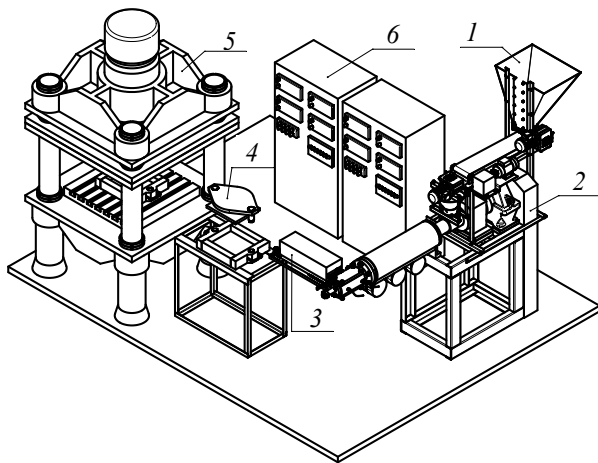


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для пласт-формования:

- 1 – загрузочный конвейер; 2 – червячный пресс;  
3 – плоскощелевая головка с накопителем;  
4 – пресс-форма; 5 – пресс гидравлический;  
6 – шкаф управления

Для дозированной подачи разволокненной композиции разработано загрузочное устройство (рис. 2). В полость загрузочного бункера 1 помещают разволокненную массу, которая с помощью шипованной ленты конвейера 2 и прижимного вала 3 в виде уплотненной полосы подается в дозирующий бункер 4 с коническим шнеком для последующего уплотнения и загрузки в пластикатор.

Для обеспечения высокой производительности процесса пластикации и синхронности подачи в экструдер исходная смесь разволокненных компонентов с насыпной плотностью около  $0,2 \text{ г/см}^3$  уплотняется и имеет в зоне ввода в экструдер плотность не менее  $0,6 \text{ г/см}^3$ .

Снижение энергоемкости процесса пластикации достигается за счет диссипативной энер-

гии, выделяющейся при трении композиции в канале червяка экструдера, поэтому возможно поддержание требуемой температуры переработки при отключенном нагреве цилиндра.

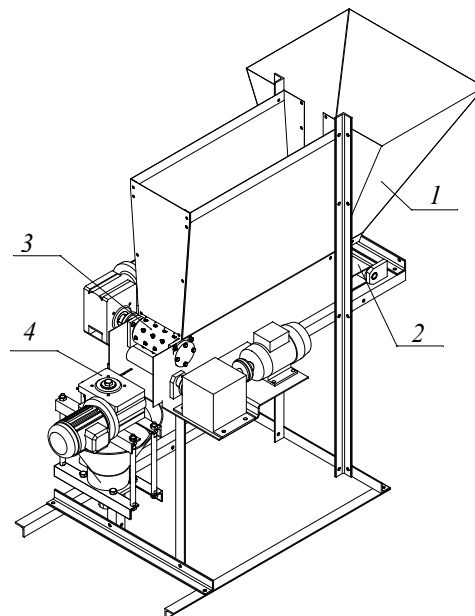


Рис. 2. Загрузочный конвейер:  
1 – загрузочный бункер; 2 – конвейер;  
3 – прижимной зубчатый вал;  
4 – дозирующий бункер

Пластицированная заготовка доставляется в форму, где под действием усилия, создаваемого прессом, происходит формообразование изделия. Готовое изделие извлекается из формы после охлаждения до заданной температуры, обеспечивающей сохранение геометрии.

На скоростные параметры процесса прессования и качество отформованных изделий существенно влияют конфигурация исходной заготовки и ее температура. Предложена конструкция универсального накопителя (рис. 3), в котором формируется плоская заготовка из пластицированной композиции.

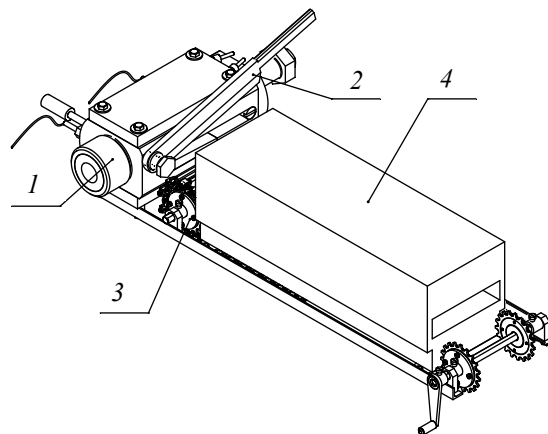


Рис. 3. Плоскощелевая головка с накопителем:  
1 – плоскощелевая головка; 2 – отрезной нож;  
3 – конвейер; 4 – обогреваемый кожух

Конструкция плоскощелевой головки 1 позволяет изменять ширину и толщину заготовки. Отрезное устройство 2 обеспечивает отделение заготовки заданной длины. Конвейер 3, на который поступает заготовка, оснащен камерой 4 с ИК-нагревателями для поддержания требуемой температуры поверхности.

Режимы формообразования отработывали на изделии в виде короба с размерами в плане 250×250 мм, прессуемого в универсальной формообразующей оснастке (рис. 4).

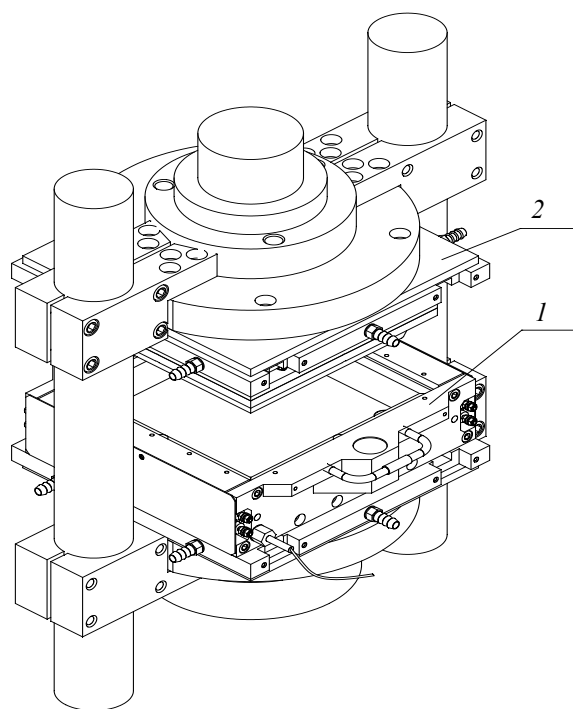


Рис. 4. Пресс-форма:  
1 – матрица; 2 – пуансон

Форма оснащена нагревателями для задания начальной температуры поверхности формообразующих элементов, системой воздушного и водяного охлаждения для регулирования продолжительности охлаждения изделия и температуры при его извлечении из формы, а также средствами извлечения готового изделия.

Параметры технологического процесса, реализованные на экспериментальной установке, приведены в табл. 2.

Таблица 2

#### Режимы процесса пласт-формования

| Режимы                                    | Значения |
|-------------------------------------------|----------|
| Температуры по зонам экструдера, °С:      |          |
| – зона 1                                  | 170      |
| – зона 2                                  | 190      |
| – зона 3                                  | 200      |
| Температура переходника, °С               | 200      |
| Температура головки, °С                   | 200      |
| Температура заготовки, °С                 | 185–190  |
| Частота вращения шнека экструдера, об/мин | 135      |
| Усилие прессования, кН                    | 450      |
| Температура пресс-формы, °С               | 50       |
| Время цикла, мин                          | 8        |
| Производительность, кг/ч                  | 5,0–6,5  |

В результате экспериментов установлено, что при оптимальных режимах энергоёмкость пластикации, оцененная по полным затратам энергии на привод шнека и нагрев цилиндра, может быть снижена до уровня 1 кВт · ч/кг. Только за счет вариации режимов ввода и пластикации ее удалось уменьшить более чем вдвое – до 1,25 кВт · ч/кг, против ~3 кВт · ч/кг и увеличить производительность до 6,5 кг/ч.

**Заключение.** Предложена технологическая схема и разработаны средства переработки отходов текстиля и полимеров, обеспечивающие получение изделий конструкционного назначения с достаточно высокой производительностью и при малых энергозатратах.

Работа выполнена в соответствии с заданием 4.03 ГНТП «Ресурсосбережение-2010».

#### Литература

1. Свириденко, А. И. Проблемы выбора технологии утилизации твердых бытовых отходов / А. И. Свириденко // Материальный и энергетический рециклинг твердых бытовых отходов: материалы симпозиума, Гродно, 16–18 окт. 2004 г. – Гродно, 2004. – С. 4–9.
2. Спиглазов, А. В. Прессование изделий из термопластичных композиций, наполненных древесными частицами / А. В. Спиглазов, В. П. Ставров // Материалы, технологии, инструменты. – 2004. – Т. 9, № 1. – С. 81–86.

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СТАРЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИНАМИЧЕСКОГО ВДАВЛИВАНИЯ

The article is devoted to investigate the opportunity of an estimation of rubber goods durability on intensity of ageing by method of dynamic indentation. Sensitivity of the given method for ageing rubbers based on various types of rubbers is investigated. On the basis of the researches, comparison and substantiation of results of static and dynamic methods are conduct. It is offered to use the expressions following from Jurkov's formula for an estimation of durability of products. Their application allows by results of the accelerated tests for ageing to estimate durability of rubber goods. The offered technique allows most objectively and quickly to estimate the quality of rubber goods which criteria, undoubtedly, parameters of durability are. Owing to the doubtless advantages, the developed technique of forecasting of durability can be used at the entrance control of rubber goods at the enterprises.

**Введение.** Процессы старения являются одними из основных причин выхода резинотехнических изделий из строя. Для прогнозирования стойкости резин к тем или иным условиям эксплуатации обычно используют процесс старения при повышенной температуре. При этом все процессы, протекающие при старении, в той или иной степени оказывают влияние на физико-механические и эксплуатационные характеристики резиновых изделий [1].

**Основная часть.** В работе были исследованы резины на основе различных каучуков (БНКС-28АН, СКИ-3 + СКД, СКМС-30 АРКМ-15), вулканизирующих групп и наполнителей. Осуществлялось искусственное старение данных резин по ГОСТ 9.024-74 [2] при повышенных температурах с помощью установки, изображенной на рис. 1. В процессе старения через определенный промежуток времени проводились измерения физико-механических характеристик методом динамического вдавливания по отработанной методике [3].

Для наглядного представления преимуществ динамического метода также выполнялись измерения статическим методом определения твердости по Шору А. Все измерения проводились при 20°C. После измерения образцы испытывались на изгиб на 90°, после чего осуществлялся визуальный контроль на наличие дефектов. Старение проводилось до тех пор, пока у всех образцов не обнаружилось наличие видимых трещин, либо произошло разрушение.

Результаты статических и динамических испытаний для резины марки 7-В-14 (на основе каучука БНКС-28АН) показали, что метод динамического индентирования более чувствителен к изменению свойств резины в процессе старения по сравнению со статическим методом измерения твердости по Шору А. Суть данного явления можно объяснить с помощью релаксационных кривых (рис. 2).

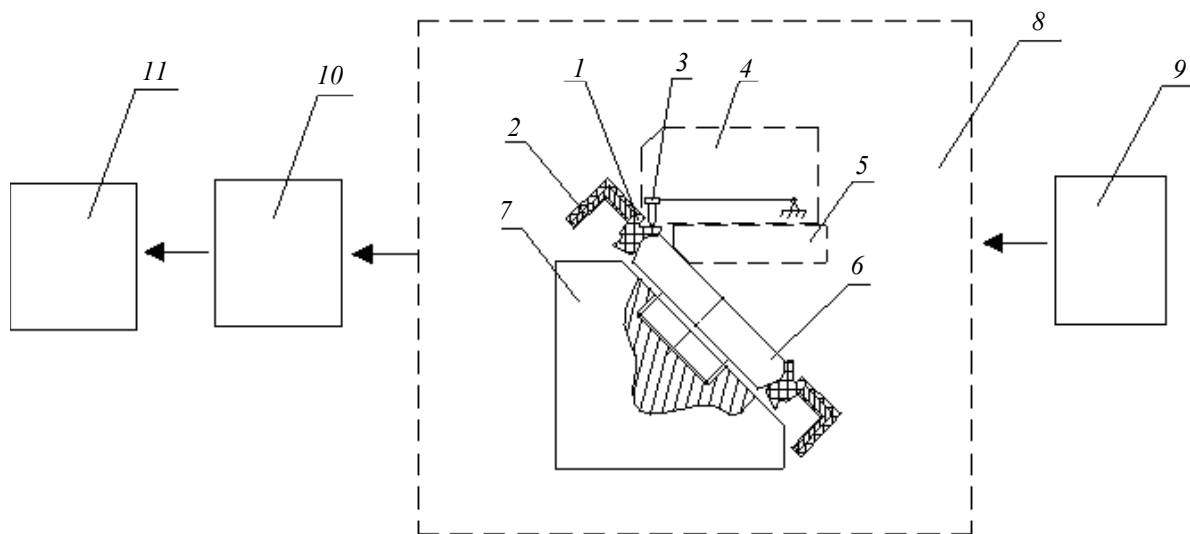


Рис. 1. Установка и схема испытаний на ускоренное старение:

- 1 – манжета; 2 – арматура; 3 – индентор; 4 – ударный преобразователь;
- 5 – устройство позиционирования; 6 – кондуктор; 7 – основание;
- 8 – термошкаф; 9 – дистанционный пульт управления;
- 10 – электрическая часть ударного преобразователя; 11 – обработка сигнала



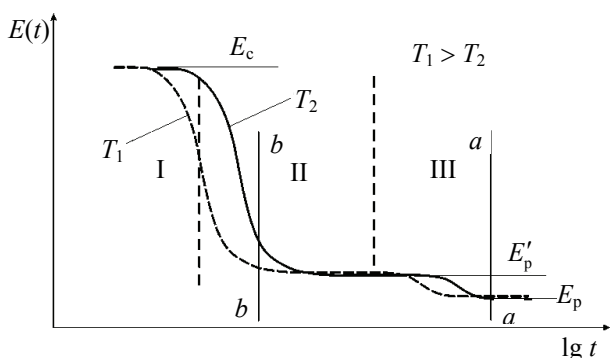


Рис. 2. Изменение модуля упругости  $E$  типичного сшитого полимера в зависимости от продолжительности временного воздействия  $T$  во время испытаний при различных температурах  $T$

Длительность контакта индентора с материалом при динамическом вдавливании намного меньше, чем при статическом. При этом время удара находится в более крутой переходной области релаксационной кривой. Поэтому даже незначительное изменение свойств материала, приводящее к изменению времени удара, будет наиболее выражено при динамическом нагружении.

Динамика и закономерности изменения свойств резин в процессе старения для различных резин может резко отличаться, поэтому каждый тип эластомера требует отдельного изучения для каждого вида резин. Здесь наиболее важное значение имеет тип каучука резины, тип вулканизирующего агента и т. д. Например, у каучуков с большим содержанием двойных связей процесс деструкции является преобладающим, что может повлечь за собой менее значительное увеличение динамического модуля в процессе старения, чем у предельных каучуков, либо его падение.

В работе рассмотрен принципиальный подход прогнозирования долговечности резин с использованием метода динамического вдавливания. Применение данной методики позволяет осуществлять реальное прогнозирование долговечности, зависящей от интенсивности изменения свойств в процессе старения, неразрушающим методом непосредственно готовых резинотехнических изделий. При этом разработанные методики позволяют проводить тестирование изделий сложной геометрической формы в местах с толщиной резинового слоя не менее 1 мм [4].

Предлагаемый метод предусматривает проведение испытаний на ускоренное старение при повышенной температуре, либо испытаний в условиях, приближенных к реальным, на специальных стендах. Следует отметить, что одним из преимуществ предлагаемого метода динамического вдавливания является то, что данный метод позволяет определять величину критического значения показателей непосредственно в момент выхода изделия из строя, в то время как при испытаниях на разрыв долговечность характеризуется вре-

менем, когда показатель прочности при растяжении достигает 50% от первоначального значения. При испытаниях резинотехнических изделий за критическое значение физико-механических показателей может быть принято любое отклонение изделия от работоспособного состояния. Например, для манжет это может быть появление любых дефектов на рабочей кромке. Принимая это время за долговечность, прогнозирование долговечности производится с помощью зависимости, вытекающей из формулы Журкова [5]:

$$\tau_p = \tau_1 \exp \left\{ \frac{U_0}{k} \left( \frac{T_1 - T_p}{T_1 T_p} \right) \right\}, \quad (1)$$

где  $\tau_p$  и  $\tau_1$  – долговечности при температурах  $T_p$  и  $T_1$  соответственно;  $U_0$  – энергия активации процесса разрушения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T_p$  и  $T_1$  – рабочая температура и температура, при которой производилось старение, К.

В формуле (1) неизвестным является отношение  $U_0 / k$ , которое может быть определено по результатам испытаний при двух повышенных температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\frac{U_0}{k} = \frac{\ln(\tau_1 / \tau_2)}{\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}, \quad (2)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – долговечности при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Выбор физико-механических показателей, регистрируемых при динамическом индентировании и обладающих максимальной чувствительностью  $\beta$  к изменению состояния резины, осуществлялся из условия

$$\beta_i = \frac{d\Pi_i/dt}{\Delta\Pi_i} = \max, \quad (3)$$

где  $\Pi_i$  – физико-механический показатель испытуемого полимера;  $t$  – продолжительность выдержки при старении;  $\Delta$  – доверительный интервал при измерении показателя  $\Pi_i$ , характеризующий случайную ошибку измерений.

На рис. 3 на примере манжет производства ОАО «Беларусьрезинотехника» приведены зависимости динамического модуля упругости  $E$  в процессе ускоренного старения манжет при температурах 70, 90 и 110°C.

При проведении эксперимента за долговечность условно было принято время достижения критического значения динамического модуля упругости 120 МПа.

Таким образом, суть испытаний заключается в проведении ускоренных экспериментов при повышенной температуре, т. е. в более агрессивных условиях, и последующем перерасчете полученных значений долговечности на рабочую температуру [6–8].

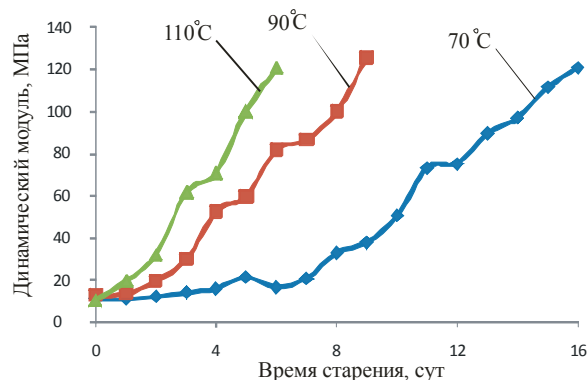


Рис. 3. Изменение динамического модуля упругости  $E$  манжет в зависимости от времени старения при температурах 70, 90 и 110 °C

Недостатком данной методики, как и всех аналогичных способов определения долговечности, является то, что не учитываются возможные особенности протекания процессов старения при различных температурах. Поэтому для получения наиболее точных результатов необходимо стремиться проводить ускоренные испытания в условиях, наиболее приближенных к реальным условиям эксплуатации.

Метод динамического вдавливания с применением вышеизложенной методики также позволяет оценивать степень старения и долговечность резинотехнических изделий путем проведения неполных испытаний на старение. Необходимым условием для этого является однозначный ход кривых изменения наиболее информативных физико-механических показателей в процессе старения (рис. 3). Сравнивая при этом промежуточные физико-механические показатели, можно дать оценку стойкости резинотехнических изделий к процессам старения.

**Заключение.** Применение метода динамического вдавливания позволяет наиболее объективно оценить качество резинотехнических изделий, критериями которого, несомненно, являются по-

казатели долговечности. Благодаря своим очевидным преимуществам, а именно возможность тестирования резинотехнических изделий сложной геометрической формы в местах с толщиной резинового слоя более 1 мм, экспрессность измерений, выражение физико-механических показателей в единицах системы СИ, метод динамического вдавливания и разработанная методика прогнозирования долговечности могут быть использованы при входном контроле резинотехнических изделий на предприятиях.

## Литература

1. Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. — М.: Химия, 1986. — 264 с.
2. Лоев, А. М. Ускоренное прогнозирование прочности и долговечности технических резин / А. М. Лоев, Ю. В. Зеленов // Пластические массы. — 1986. — № 11. — С. 13–15.
3. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024-74. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 8 с.
4. Рудницкий, В. А. Испытание эластомерных материалов методами индентирования / В. А. Рудницкий, А. П. Крень. — Минск: Белорусская наука, 2007. — 227 с.
5. Yanling, Yin. A dynamic indentation method for characterizing soft incompressible viscoelastic materials / Yin Yanling, Ling Shih-Fu, Liu Yong // Materials science & engineering. — 2004. — Vol. 37. — P. 334–340.
6. Крень, А. П. Определение параметров динамического индентирования для тонких резинотехнических изделий / А. П. Крень, В. В. Мозгаев // Каучук и резина. — 2007. — № 4. — С. 14–17.
7. Бартнев, Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленов — М.: Высш. шк., 1983. — 391 с.
8. Бартнев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартнев. — М.: Химия, 1984. — 280 с.



В. В. Мозгалева, ассистент; Ж. С. Шашок, доцент; А. В. Касперович, доцент;  
Е. П. Усс, аспирант

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИН С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ НАПОЛНЕНИЯ ШУНГИТОМ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ВДАВЛИВАНИЯ

Possibilities of the method of dynamic indentation in an estimation filling degree of schungite at crystallizing and not crystallizing rubbers are considered at various temperatures. Features in behaviour of physicomechanical parameters depending on a degree of filling are revealed. Carried out researches have shown good sensitivity to degree of filling of the given method change of properties as crystallizing and not crystallizing rubbers. Also the analysis and substantiation of the received results are lead. It is shown, that the applied method is sensitive to quantity of shungite filler entered in a compounding, and can be used for definition of an optimum of filling of crystallizing and not crystallizing rubbers. Doubtless advantages of the given method are absence of necessity of manufacturing of special samples that allows to spend measurements on ready rubber goods, and also mobility, speed of measurements and computer processing of results.

**Введение.** Шунгит в настоящее время является одним из наиболее экологически чистых и дешевых наполнителей. Шунгитовый наполнитель способен заменить многие традиционные наполнители, упростить технологии получения резиновых смесей, придать композициям новые эксплуатационные свойства, а также открывает перспективы для создания новых материалов. Направление исследования шунгита как наполнителя резиновых смесей является новым и перспективным. Основные характеристики шунгитового наполнителя, его влияния на физико-механические показатели эластомерных композиций достаточно хорошо изучены с помощью стандартных методов исследования [1, 2].

Однако особый интерес представляет исследование влияние данного типа наполнителя на производственно-технологические факторы, в частности на степень наполнения, новым перспективным методом динамического вдавливания [3]. Суть данного метода заключается в нанесении однократного удара жестким индентором по испытуемому образцу. В процессе контактного взаимодействия происходит непрерывная регистрация электрического сигнала, его обработка и передача на экран монитора компьютера, что дает возможность наблюдать весь процесс вдавливания.

Как известно, применение шунгитового наполнителя позволяет произвести замену белой сажи, неактивного и малоактивного технического углерода без ущерба для технологических и физико-механических свойств резин, а также придает резинам ряд специфических свойств, чем зачастую выгодно отличается от других наполнителей [1, 2]. Данная работа посвящена исследованию возможности определения данным методом оптимума наполнения шунгитом эластомерных композиций. Актуальность такого рода исследования обусловлена тем, что данный метод является неразрушающим и не требует изготовления специальных образцов, а значит, может быть использован для тестирования рези-

нотехнических изделий в местах с толщиной резинового слоя более 1 мм [4].

**Основная часть.** Исследовались образцы резин на основе кристаллизующегося СКИ-3 и некристаллизующегося каучука СК(М)С-30АРКМ-15 с различным содержанием шунгитового наполнителя. В приготовленные модельные резиновые смеси без наполнителей был добавлен шунгит в количестве 20, 30, 40 и 60 мас. ч. для каждого типа резиновой смеси. Для определения времени достижения оптимума вулканизации приготовленные смеси испытывались на реометре ODR 2000.

Ранее было установлено, что, согласно принципу температурно-временной суперпозиции, метод динамического вдавливания наиболее чувствительный к изменению температуры испытаний [5]. Поэтому с целью получения наибольшего количества информации о поведении испытуемых резин в ходе эксперимента приготовленные образцы подвергались нагреванию от 17 до 100°C со скоростью 2–3°C/мин. В процессе нагревания производились измерения вышеописанным методом. Для наглядности полученные данные для резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15 в координатах «показатель – степень наполнения» представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, изменения физико-механических характеристик резин в зависимости от степени наполнения и температуры довольно значительны. Столь существенные различия в показателях исследуемых резин, по-видимому, главным образом будут зависеть от характера влияния наполнения на внутреннее строение резин. Очевидно, что влияние шунгита на значение условной прочности при растяжении в значительной степени проявится у резины на основе некристаллизующегося каучука СК(М)С-30АРКМ-15. В таблице представлены результаты измерений условной прочности при растяжении для резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15.

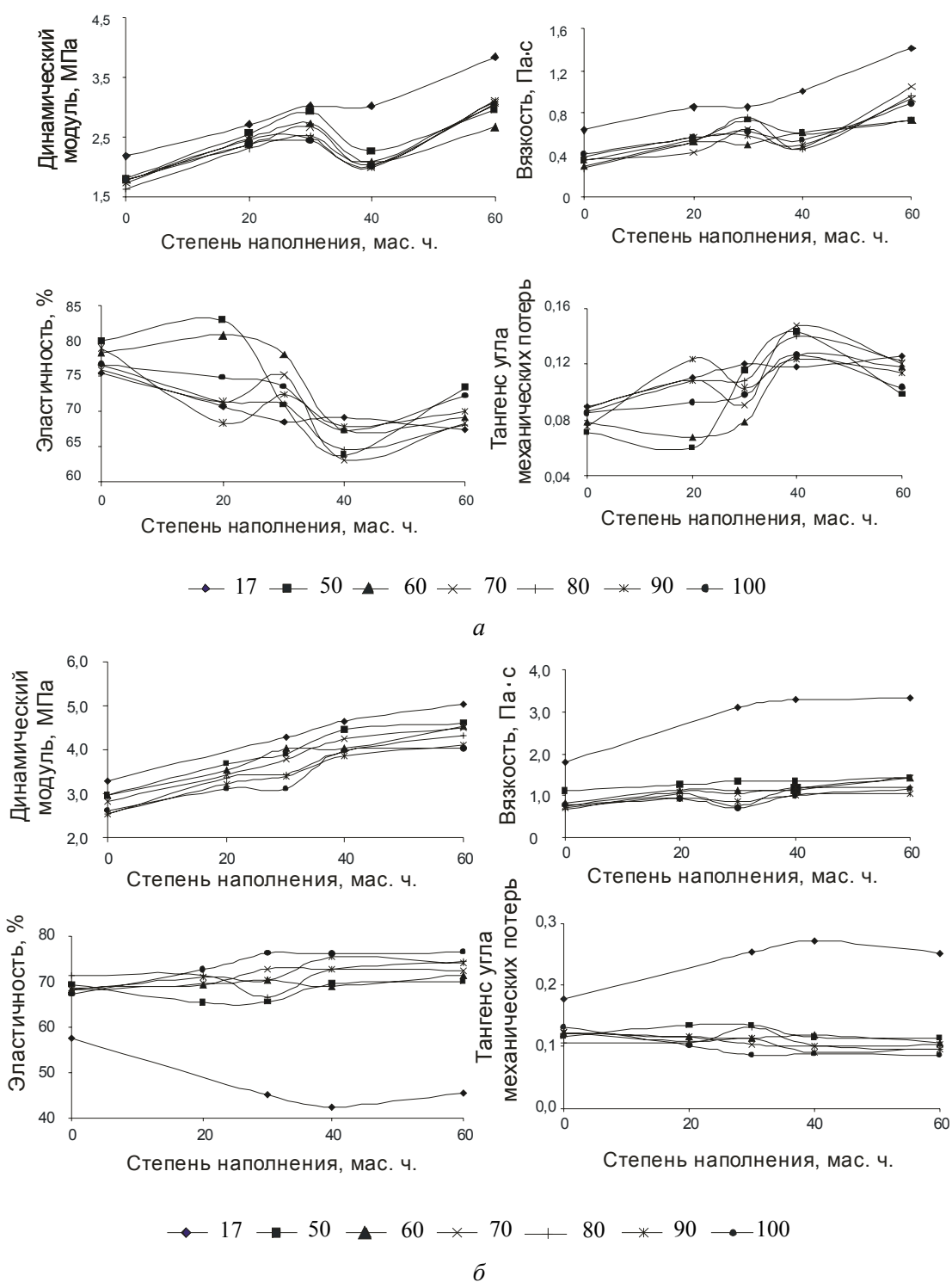


Рисунок. Характерные кривые изменения физико-механических параметров резины от степени наполнения шунгитом в интервале температур от 17 до 100°C.

(В обозначениях указана температура в градусах Цельсия.):

*a* – на основе кристаллизующегося каучука СКИ-3;

*б* – на основе некристаллизующегося каучука СК(М)С-30АРКМ-15

Прочность при растяжении зависит от степени межмолекулярного взаимодействия [6]. В резине на основе кристаллизующегося каучука СКИ-3 степень межмолекулярного взаимодействия значительно выше, чем в резине на основе каучука СК(М)С-30АРКМ-15 за счет межмолекулярных связей, возникающих при

кристаллизации. Введение шунгита, наряду с установлением дополнительных связей между макромолекулами каучука, мешает протеканию процессов кристаллизации. Этот объясняется наличием оптимума наполнения шунгитом для резины на основе каучука СКИ-3 в области 30 мас. ч.

**Значения условной прочности  
при растяжении резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15**

| Каучук           | Условная прочность при растяжении, МПа |            |            |            |            |
|------------------|----------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                  | 0 мас. ч.                              | 20 мас. ч. | 30 мас. ч. | 40 мас. ч. | 60 мас. ч. |
| СКИ-3            | 13,95                                  | 11,90      | 15,68      | 14,31      | 13,67      |
| СК(М)С-30АРКМ-15 | 0,61                                   | 0,96       | 1,12       | 1,52       | 2,47       |

Для анализа полученных физико-механических параметров резин методом динамического вдавливания удобно воспользоваться формулой, согласно которой модуль упругости для любых испытаний, как квазистатических, так и динамических, состоит из двух составляющих [7]:

$$E = E_{\infty} + E_{\tau},$$

где  $E_{\infty}$  – равновесная, или условно-равновесная, составляющая часть модуля, зависящая главным образом от густоты пространственной сетки;  $E_{\tau}$  – неравновесная, или релаксационная, часть модуля, наиболее чувствительная к различным изменениям структуры.

В зависимости от того, на какую из составляющих уравнения данные изменения оказывают большее влияние, можно судить о природе произошедших изменений. На динамический модуль влияют оба слагаемых правой части уравнения, поэтому изменения данного параметра для резин на основе обоих каучуков имеют одинаковую тенденцию и сопоставимы по абсолютному значению, в то время как на остальные параметры основное влияние оказывает релаксационная часть модуля, зависящая от степени межмолекулярного взаимодействия и характеризующая вязкие свойства резин.

Разрушение эластомерных материалов определяется характером протекания релаксационных процессов, предшествующих разрушению [8]. Скорость протекания релаксационных процессов зависит как от состава эластомерного материала, так и от температуры. Чем больше содержание наполнителей, выше степень кристалличности, ниже температура, тем скорость релаксационных процессов и ползучести меньше, а время упругого последействия и релаксации больше. Это в свою очередь приводит к улучшению прочностных свойств резин, особенно динамических.

Взаимосвязь вязких и релаксационных свойств говорит о том, что такие показатели, как вязкость и время релаксации, являются одними из важнейших параметров при оценке эксплуатационных характеристик резин [6]. Следовательно, более резкое падение вязкости в процессе нагревания у резины на основе некристаллизующегося каучука СК(М)С-30АРКМ-15 объясняется более значительным уменьшением степени межмолекулярного взаимодействия за счет ослабления связи каучук – наполнитель. Изменение эластичности по отскоку и тангенса угла механических потерь для резины на основе некристаллизующе-

гося каучука СК(М)С-30АРКМ-15 также является более выраженным и более значительным по сравнению с резиной на основе каучука СКИ-3.

Особый интерес представляет определение оптимального наполнения шунгитом. Из рисунка наглядно видно, что ход кривых изменения физико-механических параметров от температуры для резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15 различный. На рисунке, б физико-механические показатели изменяются достаточно монотонно от степени наполнения при различных температурах, а на рисунке, а наблюдается неоднозначный ход кривых в области степени наполнения шунгитом 30 мас. ч. При этом отмечаются пики и перегибы на кривых изменения физико-механических параметров. Сравнение результатов, полученных на разрывной машине (таблица) и методом динамического вдавливания, позволяет сделать вывод, что именно достижение оптимума наполнения явилось причиной данного явления. Поведение кривых характеризуется степенью взаимного влияния процессов наполнения и кристаллизации для резины на основе каучука СКИ-3. Шунгит, являясь наполнителем, способным хорошо диспергироваться и вводиться в больших количествах, мешает процессам кристаллизации, а при значительной степени наполнения создает шунгитовые структуры, значительно изменяя тем самым физико-механические показатели резин.

Ниже рассмотрены основные пути использования шунгита как наполнителя:

– замена до 50% технического углерода Т-900 на шунгит обеспечивает, наряду с улучшением технологических свойств резиновых смесей, улучшение низкотемпературных свойств резин, снижение гистерезисных потерь и температуры разрыва при многократном растяжении, повышение прочности крепления к резине;

– полная замена БС-50 и БС-100 на шунгит с одновременным увеличением его дозировки на 3–10 мас. ч. гарантирует улучшение технологических свойств резиновых смесей при сохранении уровня технических свойств резин на уровне эталона;

– потребителями отмечено существенное улучшение показателей огнестойкости при наличии шунгита в резинах.

В маслостойких резинах на основе каучуков БНКС-18АМС и БНКС-28АМН:

– замена до 50% технического углерода П-514 на шунгит обеспечивает повышение пластичности

резиновых смесей, качества шприцованных и каландрованных заготовок при сохранении показателей резин на уровне эталона;

– дополнительное введение к действующему рецепту до 50 мас. ч. шунгита приводит к повышению твердости и эластичности резин при сохранении уровня технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов;

– шунгит оказывает пластифицирующее действие на резиновые смеси. Это позволяет при применении в резинах шунгита снизить содержание таких пластификаторов, как диоктилфталат [9].

**Заключение.** Таким образом, рассмотрены возможности метода динамического вдавливания в оценке степени наполнения шунгитом кристаллизующихся и некристаллизующихся резин при различных температурах. Выявлены особенности в поведении физико-механических показателей резин в зависимости от степени их наполнения. Проведенные исследования показали хорошую чувствительность данного метода к изменению свойств как кристаллизующихся, так и некристаллизующихся резин при наполнении. Также выполнен анализ и дано обоснование полученных результатов. Несомненными преимуществами данного метода являются отсутствие необходимости изготовления специальных образцов, что позволяет проводить измерения на готовых резиновых изделиях, а также мобильность, быстрота измерений и компьютерная обработка результатов.

### Литература

1. Коссо, Р. А. Шунгит как минеральный наполнитель для шинных резин / Р. А. Коссо, О. Н. Толстова, Л. А. Шуманов // Каучук и резина. – 2004. – № 5. – С. 12.
2. Получение и применение высокодисперсных порошков шунгита и «термина» в качестве минеральных наполнителей для резиновой промышленности / О. Н. Шевердяев [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 18–21.
3. Крень, А. П. Развитие метода динамического индентирования для неразрушающего контроля вязкоупругих материалов: дис. ...канд. техн. наук: 05.11.13 / А. П. Крень. – Минск, 2002. – 175 с.
4. Крень, А. П. Определение параметров динамического индентирования для тонких резинотехнических изделий / А. П. Крень, В. В. Мозгалев // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 14–17.
5. Рудницкий, В. А. Соотношение между статическим и динамическим модулем упругости / В. А. Рудницкий, А. П. Крень, В. В. Мозгалев // Докл. НАН Беларуси. – 2007. – Т. 51, № 2. – С. 81–84.
6. Лоев А. М. Ускоренное прогнозирование прочности и долговечности технических резин / А. М. Лоев, Ю. В. Зеленев // Пластические массы. – 1986. – № 11. – С. 13–15.
7. Блюменауэр, Х. Испытание материалов / Х. Блюменауэр. – М.: Металлургия, 1979. – 448 с.
8. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
9. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.

Ж. С. Шашок, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;  
А. В. Касперович, доцент; Н. П. Побединская, инженер;  
К. В. Вишнеvский, студент

### ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ТЕХНИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «ШИННАЯ РЕЗИНА – ПОЛИЭФИРНЫЙ КОРД»

It is carried out the research of influence of highly dispersed technological additives on frame rubber compounds with the purpose of increase of adhesive properties in system rubber – a polyester cord. Introduction of all types of technological additives leads to some reduction of rubber bonding strength with an import polyester cord, exception is made with the silicate additive in a dosage of 3,0 by weight.

Research of rubber bonding strength with the polyester cord produced on Open Society "Grodnohimvolocno", has shown, that at introduction of diamond-bearing charge in elastomer composition with increase in a dosage of nanoadditive increase of bonding strength is observed. In case of carbon nanomaterial satisfactory results are received only at a dosage of 0,1 by weight, and at use of the silicate additive an optimum dosage of the silicate additive is 3,0 by weight.

The essential increase in a parameter of rubber bonding strength with a cord made on Open Society "Mogilevhimvolocno" is observed at the use carbon nanomaterial and diamond-bearing charge in all investigated dosages. Introduction of the silicate additive promotes the increase of bonding strength only at a dosage of 3,0 by weight.

**Введение.** Значительная часть изделий, выпускаемых резиновой промышленностью, имеет в своем составе армирующие материалы, которые обладают (по сравнению с резиной) значительно большими модулями упругости и прочностными характеристиками. Преимущественно армирующие материалы используют для создания прочного каркаса заданных размеров (покрышки пневматических шин, рукава, приводные ремни, обувь и т. д.). Основным видом армирующих материалов, применяемых в шинной промышленности, являются различные типы корда. Требования, предъявляемые к корду, определяются его назначением. Корд как конструкционный материал при работе шины воспринимает нагрузки и многократные деформации растяжения, сжатия, ударные воздействия. Поэтому от физико-механических показателей, структуры корда, прочности связи между ним и резиной в значительной мере зависит долговечность изделий [1].

В последнее время во всем мире наблюдается тенденция увеличения производства и потребления полиэфирного волокна. По сравнению с анидным полиэфирный корд имеет существенные преимущества по жесткостным и усадочным характеристикам, что делает его незаменимым армирующим материалом для каркаса высокоскоростных шин [2, 3].

**Основная часть.** Основными факторами, которые влияют на прочность связи в многослойных резинотканевых системах, являются природа и физико-механические свойства адгезива и склеиваемых поверхностей (главным образом резины). При введении в резины химически активных добавок усиливается межмолекулярное взаимодействие, что приводит к образованию химической сшивки на границе адгезив – резина [4].

Цель данной работы – исследование влияния рецептурных факторов на прочность системы «шинная резина – полиэфирный корд».

Объектами исследования являлись каркасная резиновая смесь на основе каучуков НК и СКИ-3 в соотношении 50 : 50 и технологические добавки: углеродный наноматериал, алмазосодержащая шихта и силикатная добавка. Добавки вводились в резиновую смесь совместно с метафенилен-бисмалеимидом в дозировках: углеродный наноматериал – 0,05, 0,1 мас. ч., алмазосодержащая шихта – 0,05, 0,1 мас. ч., силикатная добавка – 1, 3 мас. ч.

Для определения влияния рецептурных факторов на прочность связи корда с резиной использовался полиэфирный корд марки 18 ПДУ различных производителей: фирма «Трилеборг» (Швеция), ОАО «Гроднохимволокно» и ОАО «Могилевхимволокно». Элементный состав импортного и отечественного полиэфирного корда показан в табл. 1.

Таблица 1  
Элементный состав импортного  
и отечественного полиэфирного корда

| Элемент  | Образец 18 ПДУ, мас. %  |                                |                                   |
|----------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
|          | «Трилеборг»<br>(Швеция) | ОАО<br>«Гроднохим-<br>волокно» | ОАО «Мо-<br>гилевхим-<br>волокно» |
| Углерод  | 76,56                   | 74,80                          | 69,72                             |
| Кислород | 17,49                   | 14,11                          | 16,98                             |
| Магний   | 0,41                    | 0,56                           | 0,86                              |
| Алюминий | 4,50                    | 10,27                          | 12,30                             |
| Калий    | 0,20                    | 0,16                           | 0,09                              |
| Хлор     | 0,83                    | 0,10                           | 0,05                              |

Существенным недостатком полиэфирного волокна является значительное ухудшение его

механических и адгезионных свойств в процессе эксплуатации резинотканевых изделий при повышенной температуре, что объясняют гидролизом и аминолизом полиэтилентерефталата под действием влаги, ускорителей вулканизации и антиоксидантов аминного типа, применяемых в резиновых смесях.

Однако в настоящее время полиэфирный корд используют для армирования каркаса легковых и легкогрузовых радиальных шин, содержащего только один-два слоя обрешиненного корда. При эксплуатации таких шин теплообразование в каркасе невелико, вследствие чего гидролиз и аминолиз полиэфирного корда не протекает [4]. В то же время динамическое нагружение материала приводит к изменению его физических и механических свойств и накоплению микродефектов в его структуре. Способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении характеризуется показателем усталостной выносливости.

Результаты испытаний вулканизатов на усталостную выносливость показаны в табл. 2.

Таблица 2

**Усталостная выносливость резины при многократном растяжении**

| Мас. ч. добавки на 100 мас. ч. каучука | Усталостная выносливость при $\epsilon_{\text{дин}} = 100\%$ , $\epsilon_{\text{ст}} = 0$ , циклы |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Без добавки                            | 80 000                                                                                            |
| С углеродным наноматериалом            |                                                                                                   |
| 0,05                                   | 83 000                                                                                            |
| 0,1                                    | 108 000                                                                                           |
| С алмазосодержащей шихтой              |                                                                                                   |
| 0,05                                   | 109 000                                                                                           |
| 0,1                                    | 101 000                                                                                           |
| 0,2                                    | 109 000                                                                                           |
| С силикатной добавкой                  |                                                                                                   |
| 1,0                                    | 100 000                                                                                           |
| 3,0                                    | 70 000                                                                                            |

Из табл. 2 видно, что при использовании исследуемых добавок наиболее высокие показатели усталостной выносливости по сравнению с данными показателями резины без модифицирующей добавки достигаются при введении алмазосодержащей шихты. Причем наибольшее количество циклов до разрушения образца наблюдается у резины, содержащей 0,2 мас. ч. нанодобавки. В этом случае усталостная выносливость образца составляет 109 000 циклов, что в 1,4 раза больше усталостной выносливости производственной резины.

Существенное увеличение усталостной выносливости отличается также при введении 0,1 мас. ч. углеродного наноматериала в резиновую смесь и составляет 108 000 циклов.

При использовании силикатной добавки наиболее высокие показатели усталостной вы-

носливости наблюдаются у образцов, содержащих 1 мас. ч. данного модификатора, и составляют 100 000 циклов. А вот введение 3 мас. ч. снижает усталостную выносливость резины.

Корд в шине является армирующим материалом, воспринимающим прилагаемую к шине нагрузку.

Поэтому выносливость шины при эксплуатации определяется комплексом физико-механических свойств корда, а также прочностью связи резины с кордом.

Результаты испытаний по определению прочности связи в системе «резина – полиэфирный корд» при нормальных условиях представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Прочность связи в системе «резина – полиэфирный корд»**

| Мас. ч. добавки на 100 мас. ч. каучука | Прочность связи резины с кордом 18 ПДУ, Н, при нормальных условиях |                        |                         |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
|                                        | «Триле-борг» (Швеция)                                              | ОАО «Гроднохимволокно» | ОАО «Могилевхимволокно» |
| Без добавки                            | 132                                                                | 128                    | 136                     |
| С углеродным наноматериалом            |                                                                    |                        |                         |
| 0,05                                   | 121                                                                | 116                    | 143                     |
| 0,1                                    | 88                                                                 | 130                    | 137                     |
| С алмазосодержащей шихтой              |                                                                    |                        |                         |
| 0,05                                   | 105                                                                | 128                    | 139                     |
| 0,2                                    | 118                                                                | 137                    | 145                     |
| С силикатной добавкой                  |                                                                    |                        |                         |
| 1,0                                    | 76                                                                 | 110                    | 129                     |
| 3,0                                    | 137                                                                | 142                    | 144                     |

Введение всех типов технологических добавок снижает прочность связи резины с импортным полиэфирным кордом, исключение составляет силикатная добавка в дозировке 3 мас. ч. При этом показатель прочности связи резины с кордом составляет 137 Н.

При анализе результатов адгезионных свойств шинной резины с полиэфирным кордом, изготовленным в ОАО «Гроднохимволокно», не обнаружено общей зависимости влияния дозировки технологической добавки на прочность связи в системе «резина – полиэфирный корд». При введении в качестве добавки углеродного наноматериала в дозировке 0,05 мас. ч. прочность связи снижается до 116 Н, а при 0,1 мас. ч. углеродного наноматериала прочность связи практически остается на одном уровне с образцом сравнения и составляет 130 Н.

При добавлении алмазосодержащей шихты в эластомерную композицию с увеличением дозировки нанодобавки наблюдается повышение прочности связи. Так, при 0,05 мас. ч. прочность связи равна 128 Н (как и у образца сравнения), а при дозировке 0,2 мас. ч. алмазосодержащей шихты – 137 Н.

Использование силикатной добавки оказывает неоднозначное влияние на прочность связи в системе «резина – полиэфирный корд». Введение данной добавки в дозировке 1 мас. ч. несколько снижает прочность связи и составляет 110 Н, а при введении 3 мас. ч. данный показатель повышается до 142 Н.

Существенное увеличение показателя прочности связи резины с кордом при применении модифицирующих добавок наблюдается для образца корда, изготовленного в ОАО «Могилевхимволокно». В данном случае использование углеродного наноматериала и алмазосодержащей шихты при всех исследуемых дозировках приводит к повышению монолитности резины с кордом. Причем этот показатель значительно выше, чем у образца сравнения. Так, при дозировке 0,05 мас. ч. углеродного наноматериала прочность связи составляет 143 Н, а при 0,1 мас. ч. данного наноматериала остается на уровне образца сравнения (137 Н). При введении же алмазосодержащей шихты с увеличением дозировки наблюдается повышение прочности связи резины с кордом и максимальное значение в 145 Н достигается при 0,2 мас. ч.

Внесение силикатной добавки способствует повышению прочности связи (144 Н) только при дозировке добавки 3 мас. ч.

**Заключение.** В результате исследований установлено, что при использовании исследуемых добавок наиболее высокие показатели усталостной выносливости по сравнению с данными показателями для резин без модифицирующей добавки достигаются при введении алмазосодержащей шихты. Причем наибольшее количество циклов до разрушения образца наблюдается у резины, содержащей 0,2 мас. ч. нанодобавки. Существенное увеличение усталостной выносливости отмечается также и при введении 0,1 мас. ч. углеродного наноматериала.

В ходе проведения исследования было выявлено, что прочность связи в системе «резина – полиэфирный корд» различается для образцов, изготовленных на различных предприятиях и составляет для полиэфирного корда ОАО «Могилевхимволокно» – 136 Н, ОАО «Гроднохимволокно» – 128 Н и импортного корда – 132 Н.

Введение всех типов технологических добавок приводит к некоторому снижению прочности связи резины с импортным полиэфирным кордом, исключение составляет силикатная добавка в дозировке 3 мас. ч.

Анализ результатов прочности связи резины с полиэфирным кордом показал, что для корда, изготовленного в ОАО «Гроднохимволокно», не обнаружено общей зависимости влияния дозировки технологической добавки на прочность связи в системе «резина – полиэфирный корд». При введении алмазосодержащей шихты в эластомерную композицию с увеличением дозировки нанодобавки наблюдается повышение прочности связи. В случае углеродного наноматериала удовлетворительные результаты получены только при дозировке 0,1 мас. ч. (прочность связи остается на уровне образца сравнения), а при использовании силикатной добавки такой дозировкой является 3 мас. ч.

Прочность связи резины с кордом увеличивается при применении модифицирующих добавок для образца корда, изготовленного в ОАО «Могилевхимволокно». В данном случае использование углеродного наноматериала и алмазосодержащей шихты при всех исследуемых дозировках приводит к увеличению монолитности резины с кордом. Этот показатель значительно больше, чем у образца сравнения. Введение силикатной добавки повышает прочность связи только при дозировке 3 мас. ч.

### Литература

1. Аверко-Антонович, Ю. О. Технология резиновых изделий / Ю. О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
2. Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна / Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. – 264 с.
3. Власов, Г. Я. Основы технологии шинного производства: учеб. пособие / Г. Я. Власов, Ю. Ф. Шутин. – Воронеж: ВГТА, 2002. – 460 с.
4. Шмурак, И. Л. Шинный корд и технология его обработки / И. Л. Шмурак. – М.: Науч.-техн. центр «НИИШП», 2007. – 220 с.

Ж. С. Шашок, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;  
Н. П. Побединская, инженер; А. В. Крауклис, зав. отделением нанопроцессов и материалов  
ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» НАН Беларуси

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

The influence of structure of modified carbon nanomaterial on elastomer composition properties is investigated. It is established that the introduction of carbon nanomaterial, treated by ultrasound, in rubber compounds on the basis of rubber SKI-3 leads to increase Mooney viscosity of rubber compounds and practically to minor alteration of cure kinetics, in particular there is some increase in optimum time of vulcanization. As a result of definition tensile properties of vulcanizates it is revealed, that the introduction of investigated nanoaddition in the certain dosages improves physicomechanical parameters of rubbers. Using only the rest of carbon nanomaterial allows increasing abrasion resistance of rubbers. It is established the optimal dosages of carbon nanomaterial which will be used at researches of the filled industrial rubber compounds.

**Введение.** В течение последних нескольких десятилетий в науке и технологии наблюдается повышенный интерес к материалам, структурированным в нанометрическом диапазоне размеров, и к нанотехнологиям, т. е. технологиям, имеющим дело с объектами нанометровых размеров и способами их получения [1].

Уменьшение размеров частиц до нанометровых приводит к значительному изменению свойств полученных на их основе материалов, таких как температура плавления, теплоемкость, электропроводность и др. Кроме того, у таких материалов появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства. Эти изменения проявляются тем сильнее, чем меньше размеры частиц [2].

Кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов много лет сотрудничает с ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» НАН Беларуси в области исследования влияния углеродных наноматериалов (УНМ) на свойства эластомерных композиций различного назначения. Представленные образцы углеродного наноматериала были получены в результате реакции смеси  $H_2$ ,  $CO$  и  $N_2$  в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении.

**Основная часть.** Состав углеродного наноматериала морфологически сложен и представляет собой смесь различных структурированных форм углерода: нанотрубки, нановолокна, аморфный углерод, гарфитоподобные частицы и т. д. При этом процентное соотношение каждого из компонентов зависит от способа получения и параметров процесса. Все это затрудняет разработку воспроизводимых технологий применения углеродного наноматериала в полимерных материалах.

Для устранения этого недостатка материал подвергался модификации, которая заключалась в получении смеси УНМ с водой и обработке в ультразвуковой ванне. В результате образовыва-

лась устойчивая суспензия, а на поверхности появлялась пленка. Пленка удалялась из системы и обработка повторялась многократно. Таким образом было проведено некое разделение смеси различных структурированных форм углерода: пленка содержит относительно крупные частицы графита и аморфного углерода, относительно крупные сплетения трубок и волокон, а остаток – отдельные углеродные нанотрубки.

В качестве эластомерной композиции были использованы резиновые смеси на основе СКИ-3 с различными дозировками наноматериалов: 0,05; 0,1; 0,2 и 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Для исследования применялись образцы углеродного наноматериала остатка и пленки. Образцом сравнения являлась резиновая смесь и вулканизаты на основе СКИ-3 без наноматериалов. В табл. 1 приведена рецептура исследуемой резиновой смеси.

Таблица 1  
Рецептура исследуемой резиновой смеси

| Наименование ингредиентов | Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука |
|---------------------------|-------------------------------------------|
| СКИ-3                     | 100,0                                     |
| Кислота стеариновая       | 1,0                                       |
| Альтакс                   | 0,6                                       |
| ДФГ                       | 3,0                                       |
| Цинковые белила           | 5,0                                       |
| Сера техническая          | 1,0                                       |
| <i>Всего</i>              | 110,6                                     |

Целью исследования было определение влияния природы углеродного наноматериала на свойства ненаполненной эластомерной композиции на основе СКИ-3.

Начальным этапом исследования было определение изменения вязкости по Муни резиновых смесей при введении углеродного наноматериала различного состава.

Вязкость перерабатываемого материала характеризует динамику процесса переработки,



т. е. служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса. Вязкость резиновых смесей, представляющих собой неньютоновские жидкости, не является физической константой материала, она зависит от напряжения сдвига, а следовательно, и от скорости деформации [3].

При определении реологических свойств полимеров с использованием метода ротационной вискозиметрии образец материала подвергается круговому сдвигу с постоянной скоростью в тонком кольцевом слое. Вращающий момент, возникающий в образце, пропорционален вязкости полимера. Испытания проводятся, согласно ГОСТ 10722-84. В табл. 2 приведены результаты исследований эластомерных композиций по определению вязкости по Муни.

Таблица 2

**Вязкость по Муни исследуемых эластомерных композиций**

| Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука | Вязкость по Муни резиновых смесей, усл. ед. Муни |           |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------|
|                                                         | с остатком                                       | с пленкой |
| –                                                       | 7,0                                              | 7,0       |
| 0,05                                                    | 8,6                                              | 10,1      |
| 0,1                                                     | 12,9                                             | 15,2      |
| 0,2                                                     | 14,9                                             | 13,9      |
| 0,3                                                     | 11,5                                             | 14,0      |

При введении нанодобавок вязкость по Муни эластомерных композиций увеличивается. Максимальное значение при использовании УНМ остатка наблюдается при дозировке 0,2 мас. ч., а для резиновых смесей с УНМ пленкой – при 0,1 мас. ч. Следует отметить, что введение в эластомерную матрицу пленки наноматериала приводит к несколько большему увеличению вязкости по Муни, чем введение остатка. Ранее проводимые исследования вязкости по Муни эластомерных композиций показали, что при внесении УНМ практически всегда отмечается уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей. В данном же случае этот показатель увеличивается, что, вероятно, связано с составом и взаимодействием функциональных групп нанодобавки с эластомерной матрицей и ингредиентами. Применение высокодисперсных добавок в небольших

количествах позволяет оказывать влияние не только на технические свойства вулканизатов, но также на процессы формования и вулканизации. В результате исследований кинетики вулканизации эластомерных композиций было определено оптимальное время вулканизации и скорость вулканизации. В табл. 3 представлены данные, полученные на ODR 2000.

Сравнительный анализ данных показал, что введение углеродного наноматериала различного состава приводит к незначительному увеличению оптимального времени вулканизации резиновых смесей, причем в наименьшей степени это наблюдается для образцов эластомерных композиций, содержащих пленку.

Вероятно, это связано с тем, что пленка состоит из более крупных частиц и тем самым обладает более низкой адсорбционной способностью, т. е. в меньшей степени оказывает влияние на процесс адсорбции вулканизующей системы, а значит, кинетика вулканизации эластомерной композиции с данной нанодобавкой будет претерпевать наименьшие изменения. Необходимо также отметить, что в данном случае при дозировке 0,1 мас. ч. УНМ наблюдаются наибольшие значения оптимального времени вулканизации. Изменение скорости вулканизации эластомерных композиций, возможно, связано с наличием функциональных групп на поверхности углеродного наноматериала, которые в процессе вулканизации могут взаимодействовать с ингредиентами, входящими в состав резиновых смесей.

Для оценки воздействия дозировки состава УНМ на прочностные свойства резины были определены основные физико-механические показатели вулканизатов, показанные в табл. 4. Из табл. 4 видно, что в обоих случаях в результате исследований определена оптимальная дозировка нанодобавки, введение которой вызывает незначительное увеличение условной прочности при растяжении. Так, для вулканизатов, содержащих пленку, наибольшее значение условной прочности при растяжении наблюдается при дозировке 0,1 мас. ч. – 15 МПа, а для образцов с остатком при дозировке 0,2 мас. ч. – 16 МПа. Введение УНМ в дозировке 0,3 мас. ч. приводит к снижению условной прочности при растяжении, причем полученные значения ниже по сравнению с образцом без нанодобавки.

Таблица 3

**Результаты исследований кинетики вулканизации**

| Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука | Резиновая смесь с остатком          |                                          | Резиновая смесь с пленкой           |                                          |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
|                                                         | Оптимальное время вулканизации, мин | Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup> | Оптимальное время вулканизации, мин | Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup> |
| –                                                       | 5,89                                | 6,07                                     | 5,89                                | 6,07                                     |
| 0,05                                                    | 6,72                                | 5,85                                     | 6,04                                | 5,62                                     |
| 0,1                                                     | 7,05                                | 6,44                                     | 6,58                                | 8,18                                     |
| 0,2                                                     | 6,15                                | 7,95                                     | 5,80                                | 6,41                                     |
| 0,3                                                     | 6,36                                | 8,76                                     | 6,06                                | 6,14                                     |

Физико-механические показатели исследуемых резин

| Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука | Вулканизаты с остатком                 |                                        | Вулканизаты с пленкой                  |                                        |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                                                         | Условная прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Условная прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % |
| –                                                       | 14,2                                   | 880                                    | 14,2                                   | 880                                    |
| 0,05                                                    | 15,3                                   | 960                                    | 14,0                                   | 930                                    |
| 0,1                                                     | 14,9                                   | 900                                    | 15,0                                   | 950                                    |
| 0,2                                                     | 16,0                                   | 880                                    | 14,8                                   | 970                                    |
| 0,3                                                     | 12,2                                   | 870                                    | 13,5                                   | 940                                    |

Относительное удлинение при разрыве для образцов с остатком имеет максимальное значение при дозировке 0,05 мас. ч., а затем убывает, а для образцов с пленкой максимальное значение наблюдается при дозировке 0,2 мас. ч.

Причем сравнительный анализ данных показал, что введение пленки УНМ позволяет получать вулканизаты с более высокими эластическими свойствами, а введение остатка УНМ приводит к некоторому повышению прочностных показателей.

В табл. 5 представлены результаты испытаний вулканизатов на сопротивление истиранию при скольжении на машине МИ-2.

Таблица 5

## Сопротивление истиранию резин

| Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука | Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup> |                       |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|
|                                                         | вулканизаты с остатком                      | вулканизаты с пленкой |
| –                                                       | 2,68                                        | 2,68                  |
| 0,05                                                    | 2,43                                        | 2,12                  |
| 0,1                                                     | 2,48                                        | 2,59                  |
| 0,2                                                     | 3,28                                        | 2,30                  |
| 0,3                                                     | 2,80                                        | 2,21                  |

Из данных табл. 5 видно, что введение пленки УНМ в эластомерную композицию вызывает незначительное ухудшение способности резины противостоять истиранию. В случае же с вулканизатами, содержащими остаток УНМ, при введении дозировки 0,2 мас. ч. наблюдается незначительное увеличение показателя сопротивления истиранию.

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенных экспериментов было выявлено, что

углеродный наноматериал, подвергшийся ультразвуковой обработке и разделенный по составу, по-разному влияет на изменение технологических и технических свойств эластомерных композиций. Использование пленки и остатка УНМ в полимерной матрице приводит к повышению вязкости по Муни резиновых смесей, незначительному увеличению оптимального времени вулканизации. Введение исследуемых нанодобавок в определенных дозировках способствует улучшению физико-механических показателей вулканизатов, в то же время применение только остатка УНМ позволяет несколько повысить сопротивление истиранию резин. На основании полученных данных установлены наиболее оптимальные дозировки углеродного наноматериала, которые будут использованы при исследовании наполненных производственных резиновых смесей.

## Литература

1. Витязь, П. А. Наноструктурные материалы и перспективы их применения / П. А. Витязь // Наноструктурные материалы-2004: Беларусь – Россия: материалы III Междунар. семинара, Минск, 12–15 окт. 2009 г. / Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2004. – С. 19–44.
2. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 173 с.
3. 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. – 240 с.

Р. М. Долинская, доцент; Т. Д. Свидерская, мл. науч. сотрудник;  
Е. И. Щербина, профессор

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Development of modern mechanical engineering demands constant perfection of the sealing devices providing tightness of connecting details of machines and devices. Manufacture of sealing products puts forward a number of the scientific and technical problems connected to their development and manufacturing and increase of reliability at their operation. Last years are widely used rubber base for rotating elements of machines – elastomeric compositions on the basis of mixes of rubbers. In work physicomachanical properties elastomeric compositions were investigated on the basis of hydrogenated butadiene-nitrile rubber and acrylic rubbers. It is shown, that overlapping and to research into hydrogenated butadiene-nitrile rubber with acrylic rubber enables to improve technological and operational properties of rubber mixes.

**Введение.** Развитие современного машиностроения требует постоянного совершенствования уплотнительных устройств, обеспечивающих герметичность соединительных деталей машин и аппаратов.

Производство уплотнительных изделий выдвигает ряд научно-технических проблем, связанных с их разработкой и изготовлением и увеличением надежности при их эксплуатации.

В последние годы широко используются резиновые уплотнители для вращающихся элементов машин – эластомерные композиции на основе смесей каучуков.

Применение активных модифицирующих добавок позволяет целенаправленно, с учетом требований, вытекающих из условий эксплуатации, регулировать технологические характеристики резиновых смесей и вулканизатов, что в конечном итоге приводит к повышению эксплуатационной выносливости резинотехнических изделий. Кроме того, использование модификации в технологии резин позволяет расширить область применения традиционных типов синтетических каучуков [1].

Ранее нами [2–4] были изучены особенности строения и свойства гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК) и акрилатного каучука (АК), обоснован выбор ингредиентов эластомерных композиций на их основе, определено влияние вулканизирующих систем различной природы на структуру и физико-механические свойства композиций на основе этих каучуков.

Совмещение и совулканизация ГБНК и АК дает возможность улучшить технологические свойства резиновых смесей, а именно снизить вязкость, уменьшить накопление остаточных деформаций.

**Основная часть.** Композиции на основе смеси ГБНК и АК хорошо перерабатываются всеми способами, получаемые вулканизаты характеризуются однородностью поверхностной структуры и свойств. ГБНК сшивается при помощи серной вулканизирующей системы, АК вулканизуется путем нуклеофильного замеще-

ния между хлорсодержащими и ионизированными карбоксильными функциональными группами при помощи аммониевой четвертичной соли и стеарата натрия.

Однородность структуры композиции, полученной на основе смеси каучуков, вероятно, обусловливается электростатическим взаимодействием сложноэфирных групп АК с ГБНК. Такие вулканизаты целесообразно использовать в условиях действия повышенных температур и высоких статических нагрузок.

Изготовление резиновых смесей осуществляли на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при температуре валков 40–60°C по стандартной методике, вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе при температурах  $140 \pm 3$ ,  $160 \pm 3$  и  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  и давлении 20 МПа.

Состав смесей и свойства резин на основе совмещенных композиций ГБНК и АК представлены в таблице. Проведенные исследования показали, что введение в состав эластомерной композиции на основе ГБНК 5–10 мас. ч. АК (таблица) позволяет снизить вязкость эластомерных композиций на 30%, а остаточную деформацию сжатия (ОДС) – на 10–14%. При этом незначительно уменьшается условная прочность и относительное удлинение, а истираемость возрастает.

Кроме того, нами было изучено влияние температуры и стандартных масел ASTM № 1 и 3 на свойства эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения.

Выбор температуры испытаний базируется на рекомендуемом температурном диапазоне работоспособности изделий на их основе.

Оценка стойкости эластомерных композиций на основе ГБНК к воздействию агрессивной среды при помощи электронного сканирующего микроскопа (рис. 1) показала, что после воздействия ASTM № 1 в течение 10 сут не происходит заметного набухания эластомерной матрицы и вымывания из нее ингредиентов, что заметно по степени дисперсности и распределению минеральной фазы в композиции.

**Состав смесей и свойства резин  
на основе совмещенных композиций  
гидрированного бутадиен-нитрильного каучука и акрилатного каучуков**

| Наименование ингредиентов и показателей                            | Дозировка, мас. ч. |      |      |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------|------|------|
| <i>Гидрированный бутадиен-нитрильный каучук</i>                    | 100                | 95   | 90   |
| Сера техническая молотая                                           | 0,8                | 0,65 | 0,5  |
| Сульфенамид Ц                                                      | 1,5                | 1,25 | 1,0  |
| Тиурам Д                                                           | 1,5                | 1,25 | 1,0  |
| Углерод технический П-514                                          | 50                 | 50   | 50   |
| Белила цинковые БЦО-М                                              | 5                  | 5    | 5    |
| Кислота стеариновая                                                | 1                  | 1    | 1    |
| <i>Акрилатный каучук (Ну Темр 4053 EP)</i>                         | –                  | 5    | 10   |
| Аммониевая четвертичная соль (хлорид тетраметиламмония)            | –                  | 1,0  | 2,0  |
| Стеарат натрия                                                     | –                  | 1,0  | 2,0  |
| Свойства после вулканизации в течение 15 мин при температуре 160°C |                    |      |      |
| Вязкость по Муни, усл. ед.                                         | 99                 | 77   | 68   |
| Условная прочность при растяжении, МПа                             | 27,6               | 21,2 | 19,8 |
| Относительное удлинение при разрыве, %                             | 400                | 380  | 340  |
| Твердость по Шору А, ед. Шор А                                     | 70                 | 71   | 70   |
| Сопротивление раздиру, Н/мм                                        | 46                 | 44   | 42   |
| ОДС (20%) (100°C в течение 24 ч), %                                | 47,3               | 43   | 40,5 |
| Истираемость, м <sup>3</sup> /ТДж                                  | 47                 | 51   | 56   |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup>                        | 23                 | 23   | 20   |

Для вулканизатов отмечено протекание процессов деструкции в течение первых суток старения при температуре 125°C и, как следствие, ухудшение показателей резин, что связано с распадом и перегруппировками менее стабильных полисульфидных связей.

Поэтому резины на основе смеси ГБНК и АК, полученные с применением для вулканизации серных сшивающих систем, возможно использовать для создания резиновых изделий, к которым не предъявляются жесткие

требования по накоплению ОДС и которые эксплуатируются в контакте с агрессивной средой при температурах длительно до +100°C и кратковременно до +125°C.

На основе проведенных исследований предложена эластомерная композиция, которая обладает улучшенными физико-механическими показателями (условная прочность при растяжении; относительное удлинение при разрыве; сопротивление накоплению остаточных деформаций при сжатии; теплостойкость; атмосферостойкость).

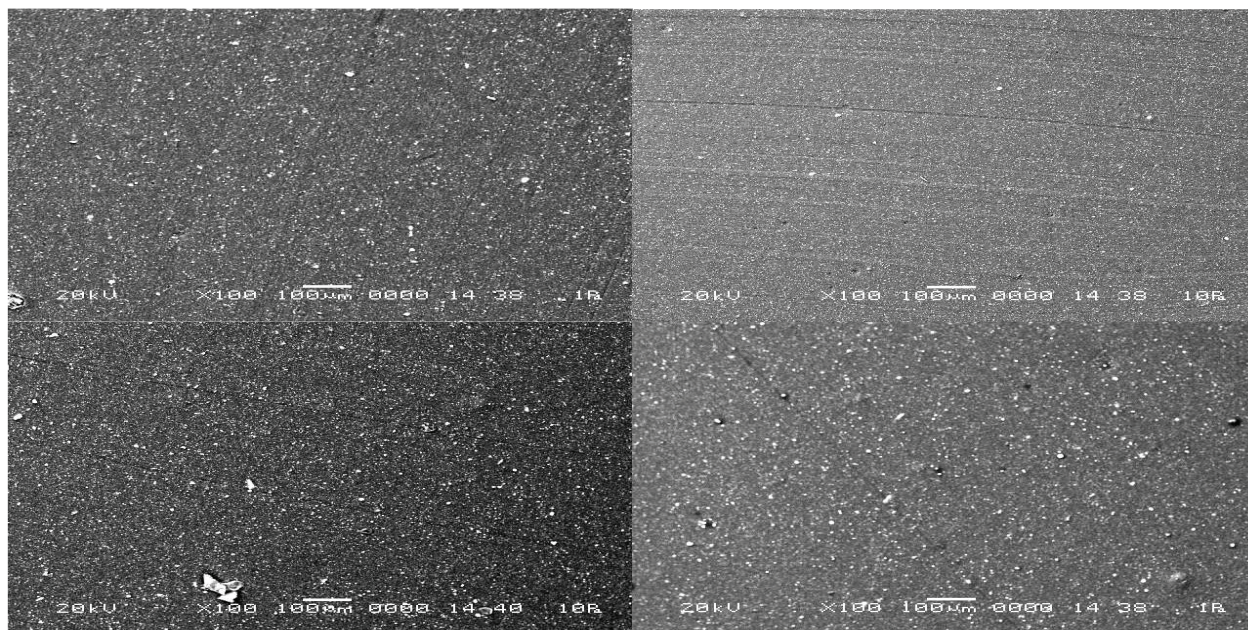


Рис. 1. Микрофотография тонкого среза эластомерных композиций  
после воздействия ASTM № 1  
на протяжении 10 сут



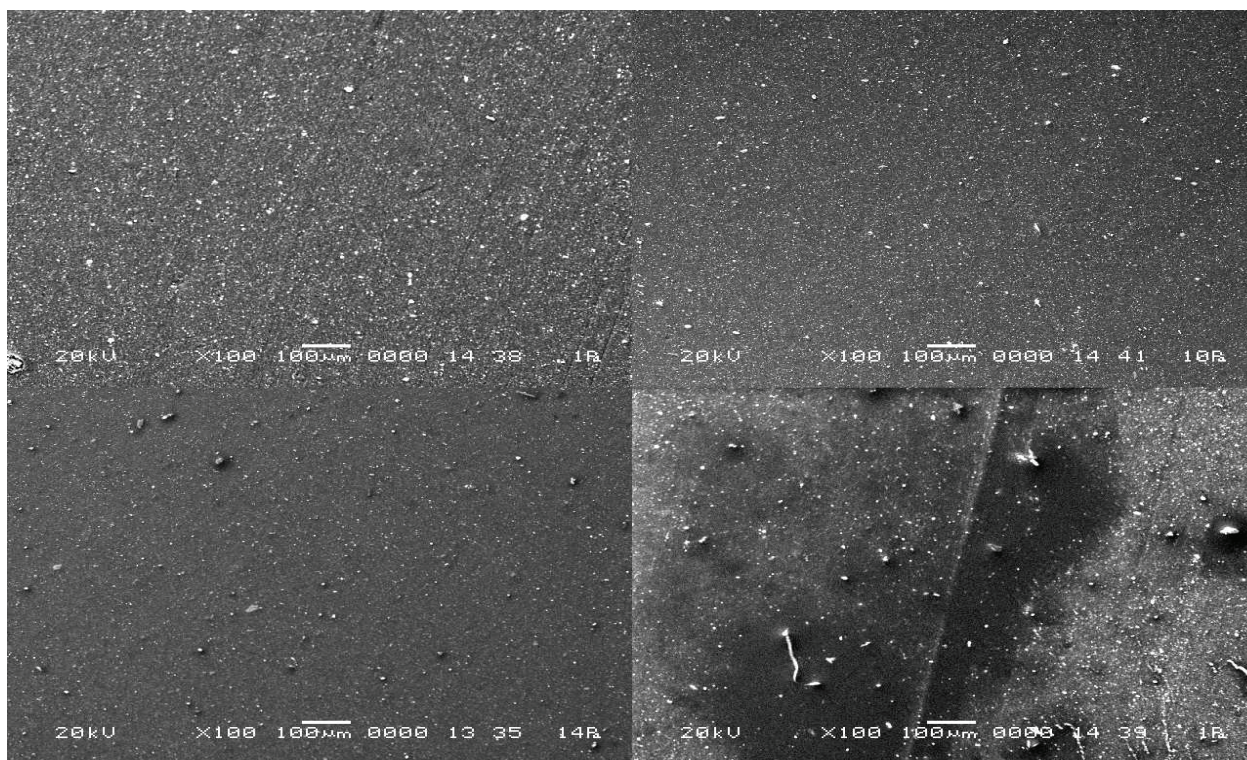


Рис. 2. Микрофотография тонкого среза эластомерных композиций после воздействия ASTM № 3 в течение 10 сут

**Заклучение.** Таким образом, модификация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука акрилатным каучуком дает возможность улучшить технологические свойства резиновых смесей, а именно снизить вязкость, уменьшить накопление остаточных деформаций, сохранив на приемлемом уровне их тепло-, атмосферостойкость.

#### Литература

1. Лысова, Г. А. ГБНК. Свойства. Рецептуростроение. Применение / Г. А. Лысова, А. А. Донцов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 125 с.

2. Термо- и маслостойкость резин на основе акрилатного каучука / Д. В. Русецкий [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 7–11.

3. Влияние температуры процесса и состава вулканизирующего агента на формирование структуры эластомерных материалов / Д. В. Русецкий [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. – 2007. – № 3. – С. 97–100.

4. Коровина, Ю. В. 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.

Р. М. Долинская, доцент; Е. И. Щербина, профессор;  
Т. Д. Свидерская, мл. науч. сотрудник

## МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

In result of work it is established, that updating of a surface base silici-carbon connections allows to change their properties. The lead carried out researches have shown, that introduction modified silicate base results in improvement of all complex of physicomеchanical properties as compositions filled with technical carbon, and compositions filled with white soot. The lead researches have allowed to develop a compounding and a manufacturing techniques rubbers compositions with use of silicate modifiers – bases. Modifying action silicate base, probably, is caused by interaction of functional groups bases with active groups of rubber.

**Введение.** В настоящее время в производстве эластомерных материалов имеется тенденция модификации каучуков с целью расширения области применения полимеров, придавая им новые свойства [1].

Использование активных соединений в качестве ингредиентов эластомерных композиций позволяет эффективно регулировать характеристику эластомерных композиций, что ведет к повышению качества разнообразных резиновых изделий.

Химическая модификация каучуков целесообразна и с точки зрения энергосбережения, так как позволяет обойтись без энергетических производств новых каучуков, дает возможность снизить каучукосодержание резиновых смесей путем увеличения дозировок наполнителей как органического, так и неорганического происхождения, позволяет в ряде случаев осуществить замену дорогих и энергоемких ингредиентов резиновых смесей на дешевые и доступные соединения, существенно интенсифицирует технологические процессы производства шин и резинотехнических изделий [2].

Создание новых высокоэффективных модифицирующих систем для резин, разработка рациональных методов их применения возможны только на основе детального изучения механизма действия низкомолекулярных полифункциональных модификаторов, исследования взаимосвязи между их структурой, свойствами, реакционной способностью и в конечном итоге между их модифицирующей активностью и свойствами резин.

**Основная часть.** Объектами исследования выбраны бутадиен-нитрильные каучуки различных марок СКН-18, СКН-26 и СКН-40.

В качестве модификаторов были выбраны силикатные соединения.

Силикатные соединения представляют собой наполнители, поверхность которых обработана кремнийорганическими соединениями.

Кремнийорганические соединения (силоксаны) – соединения общей формулы  $R_3Si-O-Si-R_3$  – это жидкости, растворимые в органических растворителях.

Молекулярная масса 1000.

Выбор кремнийорганических соединений в качестве модификатора обусловлен тем, что эти соединения, кроме химического взаимодействия с молекулами эластомера, оказывают влияние на структурную организацию эластомерной матрицы.

Кремнийорганические соединения (силоксаны) характеризуются присутствием активных групп у атома кремния, что позволяет этим соединениям прививаться к каучукам. При этом образуются прочные связи между макромолекулами каучука, а также между каучуком и наполнителем.

Нами были исследованы удельная поверхность, размер частиц, плотность и рН водной суспензии модифицированных силикатных наполнителей. Модифицированные силикатные наполнители имеют удельную поверхность 11–16 м<sup>2</sup>/г, размер частиц наполнителя 90 нм, рН водной суспензии 8–10, плотность 2120 кг/м<sup>3</sup>.

Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре  $(143 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

Для оценки свойств резин определяли вулканизационные параметры на реометре «Монсанто» по ГОСТ 12535-84.

Физико-механические показатели образцов определялись по методикам ГОСТ: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительное остаточное удлинение после разрыва в соответствии с ГОСТ 270-75; сопротивление раздиру по ГОСТ 262-93; твердость по Шору А согласно ГОСТ 263-75.

Для проверки точности экспериментальных данных была проведена оценка случайных и систематических ошибок измерений.

При расчете были использованы методы современной математической статистики. При этом полученные результаты рассматривались как случайная выборка из некоторой гипотетической генеральной совокупности.

Величина доверительного интервала рассчитывалась при заданной вероятности ( $\alpha = 0,95$ ), которая определялась в зависимости от размера выборки.

О значимости систематической ошибки судили в зависимости от того, попадает ли истинное значение определяемой величины в установленный доверительный интервал.

При измерении физико-механических характеристик использовали среднеарифметическое значение из 5–7 испытаний. Относительная ошибка определения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве не превышала 5%, что соответствует выбранному доверительному интервалу (коэффициент вариации до 9%).

В работе исследовалось влияние небольших количеств модификаторов на реологические свойства резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

В табл. 1 приведены свойства эластомеров, содержащих модификатор.

При использовании линейных кремнийорганических модификаторов оптимум свойств вулканизатов достигается при введении 2–5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Вероятно, усиление ориентации в данном случае выше, чем уменьшение межмолекулярного взаимодействия между цепями, физико-механические показатели резин возрастают, а затем снижаются прочностные характеристики.

Однако установлено, что для достижения одного и того же эффекта необходимо использовать обычного наполнителя больше, чем модифицированного.

Низкая оптимальная дозировка модифицированного силикатного наполнителя и улучшение физико-механических свойств эластомерных композиций позволяют предположить, что в данном случае имеет место структурная модификация эластомеров.

Исследование совместимости кремнийорганического модификатора с бутадиен-нитрильным каучуком с помощью параметра термодинамического взаимодействия Флори Хаггинса (табл. 2) показало, что при малых дозировках модификатора в системе наблюдается повышение микрогетерогенности эластомера, что ведет к росту усталостной выносливости. Возможно, при указанных дозировках модификатора развивается процесс кристаллизации эластомера.

Полученные результаты позволили предположить, что эффективность действия силикатного модификатора будет зависеть от порядка ввода его в эластомерную матрицу.

Действительно, данные из табл. 3 свидетельствуют о том, что вводить кремнийорганический модификатор в оптимальной дозировке в начале цикла смешения (на каучук) более эффективно. При этом, вероятно, влияние силикатного наполнителя на микрогетерогенность матрицы значительно более полное. Однако введение кремнийорганического модификатора во вторую стадию (в конце цикла смешения) приводит к тому, что происходит адсорбционное взаимодействие с ингредиентами эластомерных композиций.

Таким образом, в эластомерных композициях силикатный наполнитель выполняет роль структурного модификатора.

Нереакционноспособные кремнийорганические соединения позволяют воздействовать как на физико-механические, так и на технологические свойства эластомерных композиций.

Применение реакционноспособных кремнийорганических соединений, в которых присутствуют активные группы у атома кремния, позволяет им прививаться к каучуку. При этом образуются прочные связи между макромолекулами и между эластомером и наполнителем.

Таблица 1

**Свойства вулканизатов СКН-26, содержащих кремнийорганический модификатор**

| Показатель                             | Содержание модификатора, мас. ч. |      |      |      |      |
|----------------------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|
|                                        | 0                                | 2    | 3    | 5    | 7    |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 24,0                             | 22,8 | 22,4 | 23,2 | 21,1 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 530                              | 530  | 535  | 560  | 580  |
| Твердость, ед. Шор А                   | 63                               | 62   | 61   | 59   | 59   |

Таблица 2

**Зависимость параметра термодинамического взаимодействия**

| Содержание кремнийорганического модификатора, мас. ч. | Параметр термодинамического взаимодействия Флори Хаггинса | Энтальпийная составляющая параметра Флори Хаггинса | Энтропийная составляющая параметра Флори Хаггинса |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0                                                     | 2,0                                                       | –5,8                                               | 6,5                                               |
| 0,2                                                   | 1,0                                                       | –4,0                                               | 4,0                                               |
| 0,5                                                   | –0,5                                                      | –2,0                                               | 1,5                                               |
| 1,0                                                   | –1,0                                                      | –0,5                                               | –1,0                                              |
| 2,0                                                   | –1,8                                                      | 1,0                                                | –2,0                                              |
| 9,0                                                   | –1,0                                                      | 1,0                                                | –1,8                                              |
| 10,0                                                  | 0,2                                                       | 1,0                                                | –1,0                                              |

Таблица 3

**Физико-механические показатели стандартных эластомерных композиций,  
содержащих кремнийорганические модификаторы с различным режимом смешения**

| Показатель                                                                                                | Ввод модификатора в начале цикла смешения, мас. ч. |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                                                                                           | 0                                                  | 0,2  | 0,1  | 0    | 0    | 0    |
|                                                                                                           | Ввод модификатора в конце цикла смешения, мас. ч.  |      |      |      |      |      |
|                                                                                                           | 0                                                  | 0    | 0,1  | 0,2  | 0,5  | 1,0  |
| Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа                                                           | 9,6                                                | 9,7  | 9,7  | 9,5  | 9,6  | 9,5  |
| Условная прочность при растяжении, МПа                                                                    | 21,2                                               | 21,7 | 20,8 | 21,0 | 21,4 | 20,9 |
| Условная прочность при растяжении после старения на воздухе при температуре 100°C в течение 48 ч, МПа     | 10,5                                               | 12,8 | 11,5 | 10,8 | 12,2 | 12,0 |
| Относительное удлинение при разрыве, %                                                                    | 575                                                | 580  | 580  | 570  | 575  | 580  |
| Относительное удлинение при разрыве после старения на воздухе при температуре 100°C на протяжении 48 ч, % | 160                                                | 200  | 185  | 165  | 195  | 200  |
| Сопротивление многократному растяжению при удлинении 150%, тыс. циклов                                    | 6,5                                                | 12,8 | 8,9  | 6,7  | 11,8 | 11,2 |

В случае использования кремнийорганических соединений с активными функциональными группами обнаружено повышение стойкости вулканизаторов к термоокислительной деградации (табл. 4).

Эффективность модифицирующего действия кремнийорганических соединений с активными функциональными группами, вероятно, связана со взаимодействием его активно-функциональных групп с активными группами каучука и наполнителя как на стадии приготовления компо-

зиции, так и при эксплуатации изделий, особенно при повышенных температурах.

Возможно, с повышением температуры происходит возрастание упорядоченности в системе каучук – модификатор из-за микрорасслоения.

Этим можно объяснить увеличение физико-механических показателей композиций (табл. 5), особенно при их динамическом нагружении: упорядоченные области могут выступать центрами, способствующими перераспределению возникающих в эластомерной системе напряжений.

Таблица 4

**Физико-механические показатели вулканизаторов бутадиен-нитрильного каучука,  
модифицированных кремнийорганическими соединениями  
и наполненных техническим углеродом П 234 (числитель)  
и белой сажей БС-120 (знаменатель)**

| Показатель                                                             | Содержание модификатора, мас. ч. |                     |                     |                     |                     |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                                                        | 0                                | 1                   | 2                   | 4                   | 15                  |
| Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа                        | <u>10,8</u><br>2,8               | <u>14,1</u><br>3,0  | <u>14,5</u><br>3,9  | <u>13,9</u><br>3,5  | <u>10,9</u><br>2,1  |
| Условная прочность при растяжении, МПа                                 | <u>24,0</u><br>17,5              | <u>27,6</u><br>18,0 | <u>28,0</u><br>18,4 | <u>27,3</u><br>17,8 | <u>22,5</u><br>16,0 |
| Относительное удлинение при разрыве, %                                 | <u>530</u><br>775                | <u>535</u><br>792   | <u>545</u><br>805   | <u>532</u><br>782   | <u>490</u><br>730   |
| Твердость, ед. Шор А                                                   | <u>63</u><br>58                  | <u>63</u><br>56     | <u>62</u><br>58     | <u>62</u><br>56     | <u>61</u><br>55     |
| Эластичность, %                                                        | <u>32</u><br>36                  | <u>33</u><br>41     | <u>34</u><br>42     | <u>34</u><br>44     | <u>36</u><br>46     |
| Сопротивление раздиру, кН/м                                            | <u>63,8</u><br>29,2              | <u>82,1</u><br>32,9 | <u>89,5</u><br>36,5 | <u>86,1</u><br>34,2 | <u>80,0</u><br>31,3 |
| Сопротивление многократному растяжению при удлинении 150%, тыс. циклов | <u>27,5</u><br>10,2              | <u>30,8</u><br>11,4 | <u>34,0</u><br>12,3 | <u>39,5</u><br>13,0 | <u>38,3</u><br>13,5 |



**Физико-механические показатели модифицированных композиций  
на основе бутадиен-нитрильного каучука**

| Показатель                                                             | Содержание модификатора, мас. ч. |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------|------|------|
|                                                                        | 0                                | 2    | 4    | 15   |
| Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа                        | 10,8                             | 14,5 | 13,9 | 10,9 |
| Условная прочность при растяжении, МПа:                                |                                  |      |      |      |
| – при комнатной температуре                                            | 24,0                             | 28,0 | 27,3 | 22,5 |
| – после старения при 160°C в течение 72 ч                              | 7,7                              | 11,7 | 10,5 | 7,9  |
| Относительное удлинение после разрыва, %:                              |                                  |      |      |      |
| – при комнатной температуре                                            | 530                              | 545  | 532  | 490  |
| – после старения при 160°C на протяжении 72 ч                          | 55                               | 130  | 105  | 65   |
| Сопротивление многократному растяжению при удлинении 150%, тыс. циклов | 27,5                             | 34,0 | 39,5 | 38,3 |

**Закключение.** Таким образом, было установлено, что модификация поверхности наполнителя кремнийорганическими соединениями позволяет изменить их свойства. Проведенные исследования показали, что введение силикатных наполнителей в эластомерную композицию приводит к улучшению всего комплекса физико-механических свойств как композиций, наполненных техническим углеродом, так и композиций, наполненных белой сажей. Модифицирующее действие силикатного напол-

нителя, возможно, обусловлено взаимодействием функциональных групп наполнителей с активными группами каучука.

### Литература

1. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнеv. – М.: Химия, 1981. – 374 с.
2. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с.

Е. И. Щербина, профессор; Р. М. Долинская, доцент;  
Т. Д. Свидерская, мл. науч. сотрудник;  
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

### ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫЕ КАУЧУКИ ДЛЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

In work the researches connected to development of compoundings of rubber of materials on the basis of rubbers of special assignment for manufacturing extruded mechanical rubber goods. of products were carried spent. It is shown, that the best complex of physicommechanical parameters is reached achieved at use elastomeric compositions on a basis etilen-propilen rubber.

**Введение.** Шприцованные изделия (патрубки, шланги) широко используются в различных отраслях народного хозяйства, в частности в автомобилестроении, например в гидроусилителях, кондиционерах и различных системах управления.

В современных автомобилях очень высоко ценится пространство, поэтому уменьшается пространство под капотом. Требования к экономичности двигателя и его аэродинамическим характеристикам привели к разработке силовых агрегатов, работающих при более высоких температурах и в ограниченном пространстве. В результате возникла потребность в более совершенных шлангах [1]. При этом ожидается, что срок службы многих из них будет таким же долгим, как и автомобиля. Борьба за пространство привела к тому, что многим автомобильным шлангам придается более сложная форма.

Таким образом, исследования, связанные с разработкой рецептур эластомерных материалов для изготовления на их основе шприцованных резинотехнических изделий, являются важными и актуальными.

**Основная часть.** Основным объектом исследования нами выбран этилен-пропиленовый каучук (СКЭПТ). Отсутствие двойных связей в главной цепи СКЭПТ обеспечивает озоностойкость, стойкость к окислению и теплостойкость эластомерных композиций на его основе; углеводородная природа этого каучука обеспечивает стойкость к действию полярных сред (воды, гликолей и др.), низкую температуру хрупкости и высокое электросопротивление; благодаря низкой плотности каучука и его способности к высокому наполнению обуславливает низкую стоимость резин на его основе.

Преимущества СКЭПТ по сравнению с другими каучуками хорошо видны из данных, приведенных в табл. 1. Кроме того, СКЭПТ является наиболее экономически выгодным эластомером по сравнению с другими каучуками, имеющими насыщенную структуру основной цепи (табл. 2). Эластомерные композиции изготавливали на лабораторных вальцах 320 160/160.

Физико-механические свойства исследовали, согласно методикам ГОСТ.

По сравнению с другими типами каучуков СКЭПТ содержит значительно меньшее количе-

ство двойных связей, поэтому серная вулканизация протекает медленнее и требует более высокого содержания вулканизирующих агентов или применения более активных ускорителей вулканизации. Обычно для СКЭПТ используют 1,0–1,5 мас. ч. серы с 3–5 мас. ч. ускорителей [1]. Более низкая дозировка серы приводит к уменьшению плотности поперечных связей и ухудшению механических свойств, если не увеличить содержание ускорителей. С ростом содержания серы повышаются скорость и степень вулканизации. Поэтому в данной работе использовали среднюю дозировку серы (1,6 мас. ч.). При применении одиночных ускорителей обычно продолжительность вулканизации СКЭПТ очень высокая, а плотность сшивания низкая. Обе эти характеристики улучшаются, если использовать комбинации ускорителей. В этом случае сокращается продолжительность вулканизации и повышается степень сшивания вулканизатов.

Известно [2], что содержание серы, природа и концентрация ускорителей оказывают огромное влияние на структуру вулканизационной сетки. В смесях с высоким содержанием серы при быстрой вулканизации при низкой температуре первоначально образуются полисульфидные связи, которые в случае продолжительной вулканизации или тепловой обработки превращаются в более короткоцепочечные структуры.

Стандартные вулканизирующие системы при длительной вулканизации образуют преимущественно моно- и дисульфидные структуры. Этот процесс сопровождается превращением тиоамсульфидов в дитиокарбаматы цинка. Образование моно- и дисульфидных структур в особенности заметно в присутствии доноров серы, которые обеспечивают большую стойкость к реверсии, меньшую остаточную деформацию сжатия и лучшую термостабильность вулканизатов.

На тип образующихся поперечных связей оказывает влияние и концентрация стеариновой кислоты. С ее увеличением повышается плотность поперечного сшивания и растет число моно- и дисульфидных структур при расходовании полисульфидных поперечных связей. Общие основные зависимости серной вулканизации справедливы и для СКЭПТ. Ненасыщенность СКЭПТ

постепенно снижается в ходе вулканизации и почти исчезает при использовании оптимальной вулканизирующей системы и достаточно высокой плотности поперечного сшивания.

Таким образом, проведенные исследования позволили отработать рецептуру композиции и установить порядок ввода ингредиентов эластомерной композиции. Отработку порядка ввода компонентов при изготовлении эластомерной композиции проводили на лабораторных валь-

цах с охлаждением. Добавляли каучук, нефтяной битум, сантогард, парафин. После перемешивания всех компонентов и получения однородной композиции вводили белила цинковые, кислоту стеариновую, технический углерод, мягчитель-пластификатор ПН-6ш, дитиодиморфолин, каптакс. Затем опять проводили охлаждение вальцев и в композицию вносили серу, тиурам. Результаты испытаний физико-механических свойств композиций приведены в табл. 3.

Таблица 1

**Свойства СКЭПТ в сравнении со свойствами других каучуков**

| Свойства                                | СКЭПТ | НК, СКИ | БСК | ПБ  | БК  | БНК | ПХ  |
|-----------------------------------------|-------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>            | 870   | 930     | 940 | 910 | 920 | 960 | 230 |
| Стойкость к действию:                   |       |         |     |     |     |     |     |
| – атмосферных условий                   | 5     | 3       | 3   | 2   | 4   | 2   | 4   |
| – озона                                 | 5     | 2       | 2   | 2   | 4   | 2   | 4   |
| – высокой температуры                   | 5     | 2–3     | 3–4 | 3–4 | 4–5 | 3   | 4   |
| – низкой температуры                    | 4     | 4       | 4   | 5   | 3   | 3   | 3–4 |
| – кислот                                | 5     | 4       | 4   | 4   | 5   | 4   | 3–4 |
| – щелочей                               | 5     | 4       | 4   | 4   | 5   | 4   | 3–4 |
| – минеральных масел                     | 2     | 2       | 2   | 2   | 2   | 5   | 4   |
| – животных жиров                        | 4     | 4       | 4   | 4   | 4   | 5   | 4   |
| – истирания                             | 4     | 4       | 4   | 5   | 3   | 4   | 4   |
| – раздира                               | 3     | 5       | 3   | 3   | 4   | 3   | 4   |
| – пара                                  | 5     | 4       | 4   | 4   | 5   | 3–4 | 3   |
| Прочность                               | 4     | 5       | 4   | 4   | 2   | 4   | 4   |
| Накопление остаточной деформации сжатия | 4     | 5       | 5   | 4   | 3   | 4   | 4   |
| Эластичность                            | 4     | 5       | 4   | 4   | 2   | 2   | 4   |
| Газонепроницаемость                     | 3     | 2–3     | 2–3 | 2   | 5   | 4   | 4   |
| Огнестойкость                           | 2     | 2       | 2   | 2   | 2   | 3   | 4   |
| Динамические свойства                   | 4     | 5       | 4   | 5   | 2   | 3   | 3   |
| Стабильность цвета                      | 5     | 4–5     | 4   | 4   | 4–5 | 4   | 2   |
| Диэлектрические свойства                | 5     | 4       | 3–4 | 3–4 | 5   | 2   | 2–3 |
| Конфекционная клейкость                 | 2     | 5       | 3–4 | 3   | 4   | 3   | 4   |
| Адгезия к корду                         | 2     | 5       | 3–4 | 3–4 | 2–3 | 4   | 4   |
| Способность к наполнению:               |       |         |     |     |     |     |     |
| – маслом                                | 5     | 4       | 3–4 | 3–4 | 2   | 3   | 3   |
| – техническим углеродом                 | 5     | 4–5     | 4   | 4   | 2   | 3–4 | 3–4 |
| Обрабатываемость                        | 4     | 5       | 4   | 2   | 2   | 3   | 3   |

*Примечание 1.* НК – натуральный каучук; СКИ – изопреновый каучук; БСК – бутадиен-стирольный каучук; ПБ – полибутен; БК – бутилкаучук; БНК – бутадиен-нитрильный каучук; ПХ – хлорированный полиэтилен.

*Примечание 2.* 5 – отличные; 4 – хорошие; 3 – удовлетворительные; 2 – неудовлетворительные.

Таблица 2

**Сравнительная характеристика каучуков специального назначения с насыщенной основной цепью полимера**

| Каучук                        | Главная цепь полимера | Функциональность боковых групп | Мировое производство, тыс. т/г | Стоимость, % |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|
| СКЭПТ                         | Алифатическая         | Диеновая группа                | 498                            | 100          |
| Полиэпихлоргидриновые         | Полиэфирная           | Хлорметильная группа           | 12                             | 370          |
| Полиакрилатные                | Алифатическая         | Карбоксигруппы                 | 24                             | 320          |
| Полисилоксановые              | Кремний-кислородная   | Органические радикалы          | 32                             | 640          |
| Фторкаучуки                   | Фторуглеродная        | Фторуглеродные группы          | 5                              | 560          |
| Хлорсульфированный полиэтилен | Алифатическая         | Сульфонилхлоридная группа      | 35                             | 200          |
| Хлорированный полиэтилен      | Алифатическая         | Хлоргруппа                     | 50                             | 180          |

Рецептура и физико-механические свойства эластомерных композиций

| Наименование ингредиентов и показателей                                         | Образцы |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                                 | 100,0   | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Каучук синтетический этилен-пропиленовый                                        | 100,0   | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Сера техническая                                                                | 1,4     | 1,5   | 1,6   | 1,8   | 2,0   |
| Тиурам Д                                                                        | 2,5     | 2,0   | 1,7   | 1,5   | 1,4   |
| Дитиодиморфолин                                                                 | 1,7     | 1,5   | 1,1   | 0,9   | 0,7   |
| Каптакс                                                                         | 1,2     | 1,1   | 1,0   | 0,9   | 0,9   |
| Белила цинковые                                                                 | 4,0     | 3,5   | 3,0   | 2,8   | 2,5   |
| Парафин                                                                         | 2,0     | 2,0   | 2,0   | 2,0   | 2,0   |
| Битум нефтяной                                                                  | 25,0    | 25,0  | 25,0  | 25,0  | 25,0  |
| Масло-мягчитель ПН-6ш                                                           | 33,0    | 33,0  | 33,0  | 33,0  | 33,0  |
| Кислота стеариновая                                                             | 1,0     | 1,0   | 1,0   | 1,0   | 1,0   |
| Углерод технический П803                                                        | 95,0    | 95,0  | 95,0  | 95,0  | 95,0  |
| Углерод технический П234                                                        | 25,0    | 25,0  | 25,0  | 25,0  | 25,0  |
| Сантогард РVI                                                                   | 0,3     | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   |
| Физико-механические показатели                                                  |         |       |       |       |       |
| Режим вулканизации при температуре $(160 \pm 3)^\circ\text{C}$ и времени 10 мин |         |       |       |       |       |
| Кольцевой модуль                                                                | 11,2    | 10,4  | 8,2   | 9,6   | 10,2  |
| Плотность, $\text{кг/м}^3$                                                      | 1230    | 1240  | 1250  | 1255  | 1240  |
| Пластичность, усл. ед.                                                          | 0,30    | 0,42  | 0,45  | 0,5   | 0,52  |
| Режим вулканизации при температуре $(151 \pm 1)^\circ\text{C}$ и времени 40 мин |         |       |       |       |       |
| Условная прочность при растяжении, МПа                                          | 6,0     | 6,5   | 7,5   | 7,0   | 6,8   |
| Относительное удлинение при разрыве, %                                          | 280     | 240   | 200   | 190   | 180   |
| Твердость, ед. Шор А                                                            | 60      | 65    | 70    | 65    | 60    |
| Изменение относительного удлинения после старения в воздухе, %                  | -50     | -48   | -45   | -48   | -50   |

**Закключение.** Таким образом, анализ полученных результатов показал, что изменение содержания компонентов в составе вулканизирующей группы влияет на физико-механические показатели композиции. Оптимальное сочетание показателей установлено для образца № 3, в котором вулканизирующая группа состоит из серы, тиурама Д, дитиодиморфолина, каптакса, белил цинковых. Разработана композиция для создания шприцованных резинотехнических изделий,

которая обладает наилучшим комплексом физико-механических свойств.

#### Литература

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шервдьяев. – М.: Химия, 2000. – 288 с.
2. Кузьминский, А. С. Физико-механические основы получения, переработки и применения эластомеров / А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирпичев. – М.: Химия, 1976. – 368 с.

УДК 006.91-048.26:579.66.083.1.088.1:620.193.8

Л. И. Антоновская, аспирант; Н. И. Заяц, доцент; Н. А. Белясова, доцент

## ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ «ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ С БИОЦИДНЫМИ ДОБАВКАМИ К БИООБРАСТАНИЯМ»

The adsorption-titrimetrical method of definition of stability degree to biofouling for materials and products with biocide components has been developed. All measurements required for series of new hollow fibrous ultrafiltrational diaphragm elements with various biocide components have been carried out, the relations describing the influence of biocide substances for fibrous ultrafiltrational elements on the quantity of dairy acid accumulated by bacteria have been received. The metrological characteristics of the developed technique for the definition of dairy acid concentration in cultural fluid have been determined: error, adequacy, repeatability and reproducibility in the laboratory. The project of the method for uncertainty calculation has been developed. Now the developed technique «Definition of stability degree to biofouling for materials and products with biocide components» is tested in Belarussian state institute of metrology.

**Введение.** Одной из актуальных проблем, с которыми сталкиваются производители и потребители продукции разных стран, является биоповреждение материалов и изделий.

Биоповреждение – разрушение материалов и изделий под действием присутствующих в среде микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей, простейших). Микроорганизмы образуют на поверхности материалов и изделий сложные системы, объединенные слизистым матриксом, так называемые биообрастания.

Серьезность этой проблемы состоит не только в порче или разрушении материалов и изделий, но, в первую очередь, в том, что биоповреждения материалов зачастую могут приводить к угрозе здоровья и жизни людей, поскольку бактерии и грибы, повреждающие материал, могут быть причиной кожных, аллергических и других заболеваний, а также источником сильнодействующих токсинов.

Для защиты материалов и изделий от биообрастаний в их состав вводят различные биоцидные добавки, эффективность которых должна быть оценена. Однако на сегодняшний день в Республике Беларусь стандартизованные методики по определению степени устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям отсутствуют.

Анализ международных стандартов и стандартов других стран показал, что имеющиеся методы [1–3] обладают рядом существенных недостатков. Они довольно трудоемки, имеют высокую погрешность и низкую воспроизводимость, их невозможно использовать для оценки широкого круга материалов, например материалов с развитой структурой поверхности.

Цель данной работы состояла в разработке документа методики выполнения измерений (МВИ), устанавливаемой порядок определения

степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям, на основе разработанного нами ранее [4] адсорбционно-титрометрического метода.

**Основная часть.** Адсорбционно-титрометрический метод [4] заключается в определении количества молочной кислоты, образующейся в среде за счет жизнедеятельности адсорбированных на поверхности материала жизнеспособных клеток молочнокислых бактерий. Большее число прикрепившихся к материалу и сохранивших жизнеспособность клеток обеспечивает более высокое содержание молочной кислоты в культуральной жидкости, что отражает выживаемость и метаболическую активность бактерий в зависимости от антимикробных свойств исследуемого материала.

Степень устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям оценивали с помощью разработанного показателя ( $DS$ ), устанавливающего соотношение количества образующейся молочной кислоты в культуральной жидкости с опытным образцом (с биоцидной добавкой) к количеству молочной кислоты в культуральной жидкости с контрольным образцом (не содержащим биоцидную добавку):

$$DS = 1 - \frac{C'_{оп}}{C'_к}, \quad (1)$$

где  $C'_{оп}$  – среднее значение концентрации молочной кислоты в культуральной жидкости с опытным образцом;  $C'_к$  – среднее значение концентрации молочной кислоты в культуральной жидкости с контрольным образцом.

По результатам экспериментальных данных было установлено, что материал можно признать устойчивым к биообрастаниям, если значение  $DS \geq 0,45$ .

Содержание молочной кислоты определяли кислотно-основным титрованием с установлением точки эквивалентности по оптической плотности, определяемой спектрофотометрически.

Концентрацию накопившейся молочной кислоты в культуральной жидкости рассчитывали по формуле

$$C = \frac{C_1(V_{11} - V'_{12})}{V}, \quad (2)$$

где  $C_1$  – концентрация щелочи, ммоль/л;  $V_{11}$  – объем щелочи, пошедший на титрование анализируемой пробы, мл;  $V'_{12}$  – средний объем щелочи, пошедший на титрование питательной среды по результатам трех параллельных измерений, мл;  $V$  – объем пробы, мл.

За результат принимали среднее арифметическое трех параллельных измерений.

Проект МВИ, разработанный в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010, содержит все необходимые разделы, включая информацию о метрологических характеристиках (точности). Оценка точности МВИ являлась одним из основных этапов ее разработки.

В настоящее время существует два альтернативных подхода к оценке точности измерений. Первый (традиционный) основан на расчете погрешности, второй, предложенный сравнительно недавно, связан с оценкой неопределенности измерений. Погрешность в МВИ может быть выражена также различными показателями: показателем точности (общей погрешности), показателем правильности (систематической погрешности) и показателями прецизионности (случайной погрешности). Причем в зависимости от учтенных влияющих факторов различают следующие виды прецизионности: межлабораторную воспроизводимость (близость результатов, полученных в разных лабораториях), внутрилабораторную воспроизводимость или промежуточную прецизионность (близость результатов, полученных в одной лаборатории, но в разных условиях) и повторяемость (близость параллельных результатов). Показатели прецизионности характеризуются разбросом результатов, который оценивается средним квадратическим отклонением (СКО).

Для разработанной МВИ установление приписанных характеристик погрешности проводили путем определения показателей точности, правильности, повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости, которые рассчитывали в соответствии с требованиями МИ 2336 и СТБ ИСО 5725-2.

Оценку показателя правильности (систематической погрешности) выполняли одним из существующих методов – расчетным, основанным на построении композиции всех составляющих, формирующих систематическую погрешность. Для этого были выявлены составляющие систематической погрешности на каждом этапе проведения измерений (рисунок). Факторами, формирующими

систематическую погрешность, являются: погрешность используемых средств измерений (весов, рН-метра), погрешность оборудования (термостата), погрешность мерной посуды (мерных колб, пипеток, микробюретки, дозаторов), погрешность чистоты применяемых реактивов.

Исходя из равномерного распределения, границы систематической погрешности рассчитывали по следующей формуле:

$$\Delta_{\text{св}} = |\Delta_{\text{св}}| = \Delta_{\text{с}} = K \sqrt{\sum_{i=1}^l \Theta_i^2}, \quad (3)$$

где  $K$  – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью (при  $p = 0,95$   $K = 1,1$ );  $\Theta_i^2$  – граница  $i$ -й неисключенной составляющей систематической погрешности, выраженная в относительной форме;  $i$  – число составляющих систематической погрешности.

Показатели прецизионности оценивались нами путем статистической обработки результатов определения показателя степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками ( $DS$ ) опытных образцов.

В качестве опытных образцов использовали экспериментально синтезированные в ГНУ «Институт химии новых материалов» НАН Беларуси половолоконные ультрафильтрационные мембранные элементы (ПВУМ), содержащие различные биоцидные добавки. Образцы условно обозначены как В-ПГ<sub>1</sub>, В-ПГ<sub>2</sub>, В-ПГ<sub>3</sub>, В-ПГ<sub>4</sub>. Для контроля применяли волокно на основе полисульфона, не содержащее биоцидных добавок ( $V_k$ ). Образцы для оценивания были выбраны так, чтобы они имели значение  $DS$  во всем диапазоне измерений, который в соответствии с МВИ изменяется от 0 до 1. Для каждого образца (количество образцов  $m = 4$ ) получали 10 серий результатов измерений ( $l = 10$ ) в разных условиях, каждая серия включала три параллельных определения  $DS$  ( $n = 3$ ). В свою очередь каждый из трех параллельных определений  $DS$  рассчитывался по результатам 9-ти измерений концентрации молочной кислоты: по три параллельных измерения опытного, контрольного образцов и среды Tetra.

Показатель повторяемости вычисляли по выборочной дисперсии результатов трех параллельных измерений  $DS$  по формуле

$$S^2_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{mli} - X_{ml})^2}{N - 1}, \quad (4)$$

где  $N$  – число параллельных измерений;  $X_{ml}$  – среднее арифметическое результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, рассчитывали по формуле

$$X_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N}. \quad (5)$$

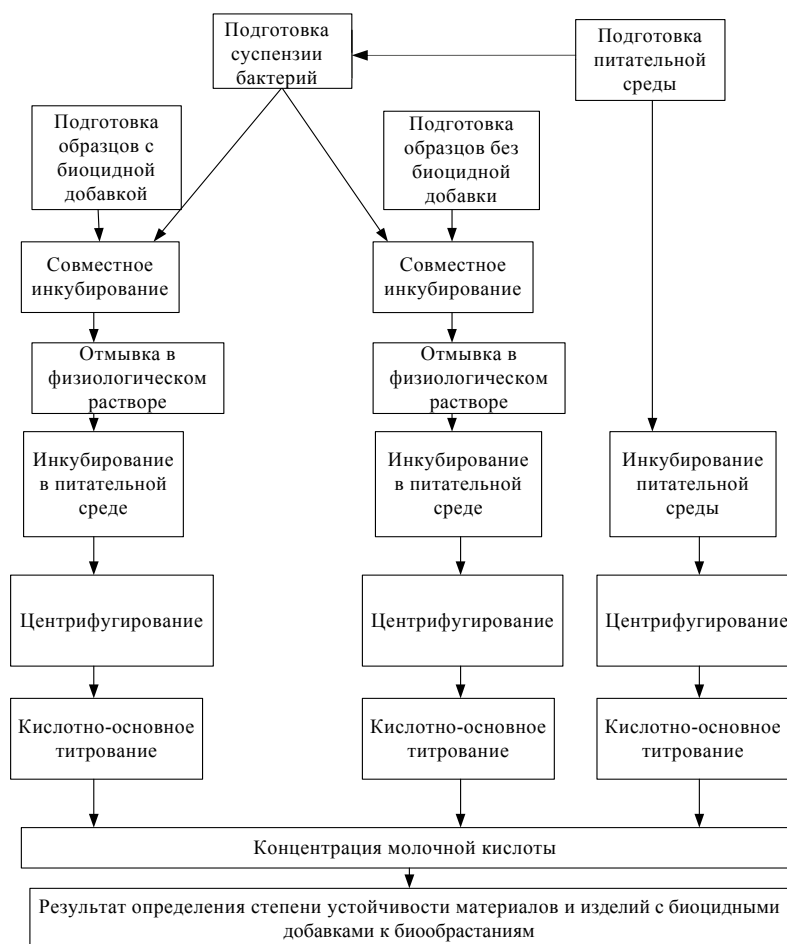


Рисунок. Блок-схема проведения измерений

Поскольку таких серий параллельных измерений было 10, то повторяемость результатов определения  $DS$  каждого из четырех образцов находили как среднее арифметическое СКО результатов параллельных измерений:

$$\delta_r = S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}}. \quad (6)$$

Показатель повторяемости был использован для расчета норматива повторяемости, который служит в МВИ для контроля приемлемости результатов параллельных измерений. Контроль приемлемости результатов измерений заключается в сравнении расхождений параллельных определений  $DS$  с нормативом повторяемости  $r$ .

Норматив повторяемости рассчитывали по следующей формуле:

$$r = Q(p, n) \delta_r, \quad (7)$$

где  $Q(p, n)$  – коэффициент, определяемый по таблице распределения Стьюдента, равный 3,31 при  $n = 3$  и  $p = 0,95$ ;  $\delta_r$  – показатель повторяемости.

Результаты параллельных измерений считаются приемлемыми, если

$$C_{\max} - C_{\min} \leq r, \quad (8)$$

где  $C_{\max}$  – максимальный результат из 3-х параллельных измерений;  $C_{\min}$  – минимальный результат из 3-х параллельных измерений.

Аналогично расчету повторяемости был осуществлен расчет показателя внутрилабораторной воспроизводимости ( $\delta_R$ ) МВИ, но при этом учитывался разброс значений  $DS$  (СКО) по одному и тому же образцу, полученных в лаборатории в разных условиях (в разное время, разными операторами, использовали разные партии реактивов, разные наборы мерной посуды и т. д.).

Результаты расчетов показателей повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости методики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости

| Образец           | $X_{cp}$ | $\delta_r, \%$ | $\delta_R, \%$ |
|-------------------|----------|----------------|----------------|
| В-ПГ <sub>1</sub> | 0,2150   | 0,86           | 2,61           |
| В-ПГ <sub>2</sub> | 0,6357   | 0,86           | 0,87           |
| В-ПГ <sub>3</sub> | 0,7550   | 0,68           | 0,74           |
| В-ПГ <sub>4</sub> | 0,9360   | 0,59           | 0,58           |

За показатель повторяемости и внутрилабораторной прецизионности МВИ выбран больший из показателей для четырех различных образцов.

Показатель точности (верхнюю и нижнюю границы, в которых погрешность результата измерений находится с принятой доверительной вероятностью  $p = 0,95$ ), рассчитанный как композиция случайной ( $\delta_r$ ) и систематической ( $\Delta_c$ ) погрешности, составил для разработанной МВИ 7,7%.

Этот показатель представляет собой максимально допустимую погрешность определения  $DS$  по разработанной методике. Однако в соответствии с современными представлениями каждый конкретный результат имеет собственную неточность измерений. Эта неточность, согласно требованиям СТБ ИСО/МЭК 17025, должна быть оценена неопределенностью. Поэтому лаборатории должны иметь методики расчета неопределенности результатов измерений, полученных по используемым в них МВИ, а вновь разрабатываемые МВИ в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 должны содержать их в приложении. Разработанная нами и приведенная в приложении МВИ методика устанавливает порядок расчета неопределенности определения степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям. В соответствии с этой методикой, учитывая все факторы, при которых проводились измерения, можно рассчитать неопределенность конкретного результата.

Неопределенность – это оценка, характеризующая диапазон значений, в пределах которого находится истинное значение измеряемой величины. Неопределенность так же, как и погрешность, может быть выражена СКО (стандартная неопределенность) или интервалом (расширенная неопределенность) и рассчитана по методу А (на основании ряда экспериментальных данных) или по методу В (на основе дополнительной информации).

Первым этапом расчета неопределенности является описание измеряемой величины, составление модели и выявление источников неопределенности.

Модель измерения – это функциональная зависимость, по которой рассчитывается результат. Подставив в формулу (1) значения концентраций (формула (2)), получили модель измерения:

$$DS = 1 - \frac{C_1(V_{1\text{оп}} - V'_{12})V_k}{V_{\text{оп}}C_1(V_{1\text{лк}} - V'_{12})}. \quad (9)$$

Входящие в модель величины являются источниками неопределенности определения показателя  $DS$ .

Анализ процесса измерений (рисунок) позволил выявить, помимо входящих в модель, и другие источники неопределенности (табл. 2).

Таблица 2

**Входные величины, формирующие источник и неопределенности МВИ**

| Этап МВИ                               | Входная величина                                                                                                 | Обозначение          |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Подготовка питательной среды Tetr      | Масса питательного бульона                                                                                       | $m_1$                |
|                                        | Масса дрожжевого экстракта                                                                                       | $m_2$                |
|                                        | Масса ферментативного пептона                                                                                    | $m_3$                |
|                                        | Значение pH среды                                                                                                | pH                   |
|                                        | Объем дистиллированной воды                                                                                      | $V_1$                |
| Подготовка суточной культуры           | Объем среды Tetr                                                                                                 | $V_2$                |
|                                        | Температура инкубирования                                                                                        | $t_1$                |
| Подготовка суспензии бактерий          | Объем среды Tetr                                                                                                 | $V_3$                |
|                                        | Объем суточной культуры бактерий                                                                                 | $V_4$                |
| Совместное инкубирование               | Объем суспензии бактерий                                                                                         | $V_5$                |
|                                        | Температура инкубирования                                                                                        | $t_2$                |
| Отмывка в ФР                           | Приготовление ФР:<br>– масса хлорида натрия<br>– объем дистиллированной воды                                     | $m_4$<br>$V_6$       |
|                                        | Объем ФР                                                                                                         | $V_7$                |
| Инкубирование в питательной среде Tetr | Объем среды Tetr                                                                                                 | $V_8$                |
|                                        | Температура инкубирования                                                                                        | $t_3$                |
| Центрифугирование                      | Объем пробы                                                                                                      | $V_9$                |
| Кислотно-основное титрование           | Приготовление фенолфталеина:<br>– масса фенолфталеина<br>– объем этилового спирта                                | $m_5$<br>$V_{10}$    |
|                                        | Приготовление 0,005 н. раствора гидроксида натрия:<br>– масса гидроксида натрия<br>– объем дистиллированной воды | $m_6$<br>$V_{11}$    |
|                                        | Объем пробы                                                                                                      | $V_{12}$             |
|                                        | Объем гидроксида натрия, пошедший на титрование                                                                  | $V_{13}$             |
|                                        | Значение оптической плотности (погрешность спектрофотометра)                                                     | $A$                  |
|                                        | Сходимость метода                                                                                                | $\delta_{\text{сх}}$ |

От каждого из источников рассчитывался его вклад в суммарную стандартную неопределенность (СКО) либо по типу А, либо по типу В. Расчет проводился исходя из принятого закона распределения случайной величины по следующим формулам:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \text{ (равномерное распределение),}$$

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \text{ (треугольное распределение),}$$



где  $a$  – половина интервала погрешности измерений, информацию о котором получали из свидетельств о калибровке, паспортов на СИ и оборудование, стандартов на мерную посуду и других источников.

Треугольное распределение использовали при оценивании вкладов неопределенности, связанных с применением мерной посуды ( $V_1$ – $V_{13}$ ).

Неопределенность от всех других источников, включая неопределенность, связанную с поправкой на расширение мерной посуды при колебании температуры в лаборатории ( $20 \pm 5$ )°C, рассчитывали по формуле равномерного распределения.

Сходимость метода ( $\delta_r$ ) равна повторяемости результатов определения параметра  $DS$ .

Суммированием всех стандартных неопределенностей, выраженных в относительных единицах, находили суммарную стандартную неопределенность по формуле

$$u_c(DS) = DS \sqrt{\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(m_2)}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{u(m_3)}{m_3}\right)^2 + \left(\frac{u(pH)}{pH}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(t_1)}{t_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u(V_4)}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{u(V_5)}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{u(t_2)}{t_2}\right)^2 + \left(\frac{u(m_4)}{m_4}\right)^2 + \left(\frac{u(V_6)}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{u(V_7)}{V_7}\right)^2 + \left(\frac{u(t_3)}{t_3}\right)^2 + \left(\frac{u(V_8)}{V_8}\right)^2 + \left(\frac{u(m_5)}{m_5}\right)^2 + \left(\frac{u(V_9)}{V_9}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_6)}{m_6}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{11})}{V_{11}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{12})}{V_{12}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{13})}{V_{13}}\right)^2 + \left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(\delta_{cx})}{\delta_{cx}}\right)^2}. \quad (10)$$

Умножив суммарную стандартную неопределенность на коэффициент охвата  $k$  ( $k = 2$  при  $p = 0,95$ ), получили расширенную неопределенность результата определения  $DS$ :

$$u = k u_c(DS). \quad (11)$$

В табл. 3 приведены результаты определения показателя степени устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям ( $DS$ ) образца В-ПГ<sub>3</sub>, полученные по МВИ.

Рассчитанная по разработанной методике неопределенность результата измерений составляет:

– суммарная стандартная неопределенность:

$$u_c(DS) = 0,028 \text{ ммоль/л};$$

– расширенная неопределенность:

$$u = 2 \cdot 0,028 = 0,06 \text{ ммоль/л};$$

– результат:

$$(0,76 \pm 0,06) \text{ ммоль/л}.$$

Таблица 3

Результаты определения параметра  $DS$  для образца В-ПГ<sub>3</sub>

| $C_{\kappa}$ ,<br>ммоль/л | $C'_{\kappa}$ ,<br>ммоль/л | $C_{оп}$ ,<br>ммоль/л | $C'_{оп}$ ,<br>ммоль/л | $DS$ |
|---------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------|------|
| 6,00                      | 5,93                       | 1,50                  | 1,43                   | 0,76 |
| 5,90                      |                            | 1,40                  |                        |      |
| 6,00                      |                            | 1,40                  |                        |      |

**Закключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан проект МВИ по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям, оценены ее метрологические характеристики и разработана методика расчета неопределенности. В настоящее время данная МВИ проходит подтверждение пригодности в Белорусском государственном институте метрологии.

### Литература

1. Противомикробные изделия – Тест на противомикробную активность и эффективность: японский промышленный стандарт JIS Z 28001. – Введ. 20.12.2000. – Токио: Японская ассоциация стандартов, 2001. – 15 с.
2. Пластмассы. Оценка воздействия микроорганизмов: ISO 846:1997. – Введ. 15.06.1997. – Технический комитет ИСО/ТК 61 «Пластмассы», 1997. – 42 с.
3. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.049-91. – Введ. 01.07.1992. – Минск: Госстандарт, 1991. – 17 с.
4. Антоновская, Л. И. Разработка метода определения степени устойчивости к биообрастаниям материалов и изделий с биоцидными добавками / Л. И. Антоновская // Молодежь в науке – 2009: прил. к журн. «Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». – Минск: Беларус. наука, 2009. (в печати).

## МЕТОД АНАЛИЗА ЧИСЛЕННОСТИ И АКТИВНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

The article is devoted to analyses of content and activity of microorganisms on surfaces of materials. In the result of fulfilled research, it was proposed bio-calorimetric method of microorganism's determination on silicates in the line range of four orders with sensitivity  $10^4$  cu/sm<sup>2</sup>, precision  $\pm 10\%$ . It takes 1–2 hours for estimation of bacteria number and their physiological activity in liquid media and on the surfaces of materials. Method may be used for estimation of antimicrobial substances efficiency in defense of materials against biodestruction.

**Введение.** Содержание микроорганизмов и их активность на поверхности различных материалов представляют большой практический интерес для биотехнологии, биоэкологии, промышленного производства, так как более 90% всех микроорганизмов в природе и технологических процессах функционирует в иммобилизованном состоянии.

Силикатные материалы широко используются в строительстве в качестве конструкционных материалов для возведения зданий и сооружений, и их биоповреждение значительно сокращает срок эксплуатации строительных конструкций и увеличивает затраты на ремонтные работы. Все это наносит большой экономический ущерб.

Одной из актуальных биотехнологических задач является защита материалов и объектов от биоповреждений бактериями и грибами с помощью антимикробных препаратов. Данные вещества широко используются в защитных покрытиях, процессах мойки, дезинфекции и стерилизации поверхности изделий, конструкций и оборудования.

Обязательным условием применения химического способа борьбы с микроорганизмами является контроль активности и эффективности средств защиты от биоповреждений. Он проводится по степени загрязненности поверхностей микроорганизмами до и после обработки.

Существует большое количество классических и инструментальных методов оценки содержания и активности микроорганизмов [1], однако почти все из них предназначены для анализа клеток в жидких средах, и только немногие методы позволяют характеризовать численность и состояние микроорганизмов на поверхности материалов. В этих условиях одним из традиционно используемых подходов для оценки микробной загрязненности объектов является взятие смывов микроорганизмов с поверхностей с последующим их анализом прямыми и косвенными методами.

Прямые способы анализа дают абсолютное значение содержания микроорганизмов. Они, как правило, не характеризуют активность клеток. Среди прямых методов анализа в лабораторной практике широко применяются способы посева и культивирования микроорганизмов на поверх-

ности агаризованных питательных сред. Данные методы просты, высокочувствительны, не требуют измерительного оборудования, поэтому используются на производстве и в арбитражных случаях. Основные недостатки способов культивирования связаны с высокой длительностью, трудоемкостью, большим расходом питательных сред и экономической неэффективностью при большом количестве микробиологических испытаний. Поэтому наблюдается тенденция их замены на инструментальные методы.

Косвенные методы микробиологического анализа характеризуют содержание и активность микроорганизмов. Они быстры, точны, имеют низкие трудозатраты и экономически эффективны при увеличении количества измерений. Эти способы нуждаются в инструментальных средствах измерений и дают относительное значение показателей, что требует проведения процедуры калибровки средств измерений с помощью прямых методов микробиологического анализа.

Для гарантированного обеспечения микробиологического качества и безопасности продукции, а также защиты материалов от биоповреждений, требуется проведение большого объема микробиологических испытаний. В этой связи важное значение имеет разработка простых, быстрых и эффективных инструментальных способов микробиологического анализа содержания и активности микроорганизмов на поверхности различных материалов и изделий.

**Основная часть.** Цель работы – разработка экспресс-метода микробиологического анализа поверхности силикатных материалов.

В работе использовали чистые культуры клеток микроорганизмов *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ, а также бактерии нитрификаторы 2-го рода, выделенные из разрушенных бетонов, как описано в [2]. Суточные культуры исследуемых бактерий разводили свежим питательным бульоном (ПБ) в 5 раз, выращивали при 30°C с аэрацией в течение 2 ч и высевали десятикратные разведения на поверхность питательного агара (ПА). Засеянные культуры термостатировали при оптимальных температурах развития микроорганизмов на протяжении 3 сут. Подсчет численности микроорга-

низмов проводили по числу выросших колоний клеток с учетом разведений [3].

Анализируемыми объектами служили образцы силикатных материалов, приготовленные в лабораторных условиях. Для получения образцов использовали песок и цементную смесь при соотношении 3 : 1 (цемент М 400, соотношение вода : цемент = 0,7), а также сухую смесь кладочного раствора для кирпичей и бетонных блоков производства ОАО «Красносельскстрой». К 4 г навески сухой смеси добавляли 1 см<sup>3</sup> водной среды, перемешивали до однородной консистенции, помещали в разборную ячейку микрокалориметра, выдерживали смесь до ее застывания и при необходимости стерилизовали в автоклаве при 120°С в течение 15 мин.

На поверхность приготовленных образцов наносили 0,2 см<sup>3</sup> чистой культуры микроорганизмов в ПБ в диапазоне концентраций 10<sup>4</sup>–10<sup>9</sup> кл./см<sup>3</sup> или физиологический раствор (ФР).

Содержание микроорганизмов на стерильных образцах после нанесения и культивирования клеток определяли методом смыва микроорганизмов с поверхности увлажненным стерильным ватным тампоном. Тампон помещали в ФР или ПБ, готовили десятикратные разведения и высевали последние из них на поверхность ПА. После культивирования клеток в термостате подсчитывали число выросших колоний и определяли поверхностную концентрацию микроорганизмов по формуле

$$C = \frac{aV}{Sv} 10^f,$$

где  $a$  – среднее количество выросших колоний клеток;  $V$  – объем ФР, в который помещался тампон после смыва;  $S$  – площадь взятия смыва;  $v$  – объем среды, посеянный на поверхность ПА;  $f$  – степень разведения смыва.

Параллельно с высевом микроорганизмов на ПА регистрировали мощность тепловыделения клеток в ПБ на микрокалориметре МКМ-Ц в соответствии с [4].

При посеве голодных бактерий *Ps. fluorescens* из ФР на поверхность силикатного материала не было выявлено признаков жизнедеятельности микроорганизмов по их тепловыделению. После посева этих же бактерий из ПБ при концентрации выше 10<sup>4</sup> кл./см<sup>2</sup> было зарегистрировано тепловыделение образцов.

Для построения калибровочных зависимостей определяли стационарные значения мощности тепловыделения клеток ( $q_{\text{стац}}$ ) в разведениях смывов или чистых культур в ПБ.

Измерение тепловыделения иммобилизованных микроорганизмов проводили на образцах, помещенных в разборные ячейки микрокалориметра МКМ-Ц и засеянных чистыми культурами бактерий *B. subtilis* или *Ps. fluorescence* в ПБ в концентрациях 10<sup>4</sup>–10<sup>8</sup> кл./см<sup>2</sup>. После

загрузки проб в микрокалориметр регистрировали мощность тепловыделения поверхностной микрофлоры в течение 2–3 ч.

Строили графики зависимости мощности тепловыделения иммобилизованных микроорганизмов от содержания жизнеспособных бактерий, найденных методом посева клеток на ПА. Полученные калибровочные зависимости использовали для определения концентрации микроорганизмов на поверхности анализируемых материалов.

Термообработку образцов с микроорганизмами (10<sup>8</sup> кл./см<sup>2</sup>) проводили при 100°С, выдерживая 1–5 мин, с последующим их охлаждением до комнатной температуры и регистрацией остаточного тепловыделения клеток.

Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Загрязнение и разрушение твердых материалов клетками микроорганизмов, как правило, начинается с поверхности и далее распространяется вглубь с разной скоростью, в зависимости от свойств материалов, особенностей микроорганизмов, а также условий окружающей среды.

Степень биоповреждений материалов в первую очередь зависит от содержания микроорганизмов-деструкторов и их активности на поверхности материалов.

Процессы жизнедеятельности микроорганизмов сопровождаются выделением тепла. Мерой физиологической активности клеток с энергетической точки зрения может являться скорость их тепловыделения, которая отражает как интенсивность протекающих метаболических процессов, так и скорость размножения микроорганизмов.

На рис. 1 приведена логарифмическая термограмма роста бактерий *Ps. fluorescens* на поверхности застывшего кладочного раствора в кюветах микрокалориметра. Как видно из рис. 1, наблюдается быстрая (I) и медленная (II) фазы тепловыделения образцов. Быстрая фаза отражает переходные процессы в микрокалориметре и адаптацию клеток к материалу. Медленная фаза характеризует ростовые процессы клеток на поверхности материала.

О содержании и состоянии микроорганизмов на поверхности материалов в биокалориметрическом методе можно судить по изменению удельной скорости тепловыделения образцов после завершения переходного процесса (рис. 1, область II).

Тепловыделение микроорганизмов связано с активностью и численностью клеток следующей зависимостью:

$$q_t = kFN_t,$$

где  $k$  – экспериментальный коэффициент;  $F$  – физиологическая активность клеток;  $N_t$  – содержание микроорганизмов.

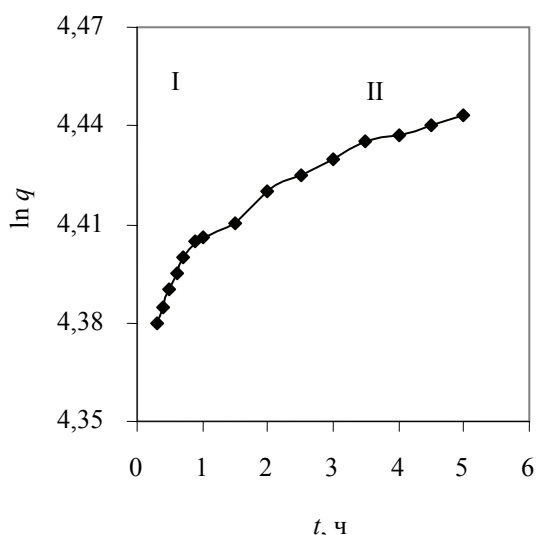


Рис. 1. Термограммы развития бактерий *Pseudomonas fluorescens* ( $10^7$  кл./см<sup>2</sup>) на поверхности застывшего кладочного раствора при 30°C

Для использования данной формулы при оценке численности клеток в водной среде или на поверхности материала необходимо проводить калибровку микрокалориметра и определять физиологическую активность клеток.

На рис. 2 приведен вид полученной калибровочной зависимости в логарифмической системе координат.

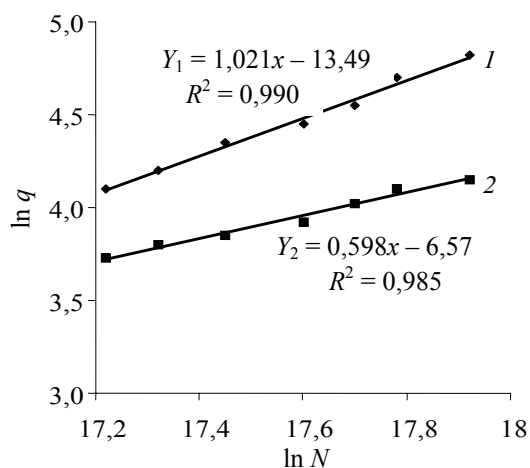


Рис. 2. Калибровочная зависимость величины тепловыделения от содержания клеток *Bacillus subtilis*: 1 – клетки в ПБ; 2 – клетки на поверхности бетона

На оси абсцисс представлены значения численности клеток по данным метода посева на чашках, а по оси ординат – стационарные значения мощности тепловыделения клеток в ПБ или на поверхности силикатного материала.

Зависимости хорошо описываются линейными уравнениями, тангенс угла наклона кото-

рых характеризует физиологическую активность клеток в свободном или иммобилизованном состояниях.

Как видно из рис. 2, физиологическая активность клеток *B. subtilis* на поверхности материала снижалась в 1,5 раза по сравнению с жидкой средой.

Для оценки скорости размножения бактерий была изучена кинетика изменения тепловыделения клеток в свободном и иммобилизованном состояниях.

На рис. 3 приведены графики зависимости относительной мощности тепловыделения бактерий нитрификаторов 2-го рода от времени развития микроорганизмов на поверхности силикатных материалов и в ПБ.

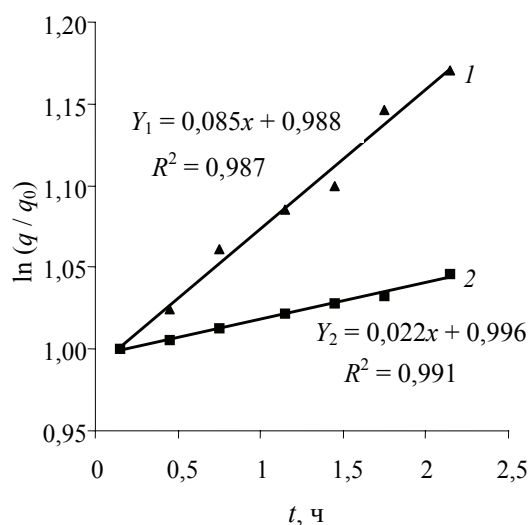


Рис. 3. Характеристика ростовой активности бактерий нитрификаторов 2-го рода: 1 – в ПБ; 2 – на поверхности силикатного материала

Зависимости хорошо спрямляются в полуллогарифмических координатах и описываются выражением

$$\ln \left( \frac{q_t}{q_0} \right) = mt,$$

где  $q_t$ ,  $q_0$  – регистрируемая мощность тепловыделения микроорганизмов соответственно в текущий и начальный момент времени;  $m$  – удельная скорость роста тепловыделения клеток;  $t$  – время наблюдения.

Как видно из рис. 3, ростовая активность бактерий нитрификаторов 2-го рода в иммобилизованном состоянии снижается в 4 раза по сравнению с жидкой средой.

Полученные результаты указывают, что биокалориметрический метод анализа позволяет в течение 1–2 ч определять ростовую активность клеток как в водной среде, так и на поверхности материалов в диапазоне значений  $m = 0,01–2,0$  ч<sup>-1</sup>.

Для характеристики устойчивости микроорганизмов в иммобилизованном состоянии и в ПБ использовали способ термообработки образцов при 100°C и регистрации остаточного тепловыделения клеток.

Кинетические зависимости термоинактивации микроорганизмов в водной среде и на поверхности силикатного материала приведены на рис. 4.

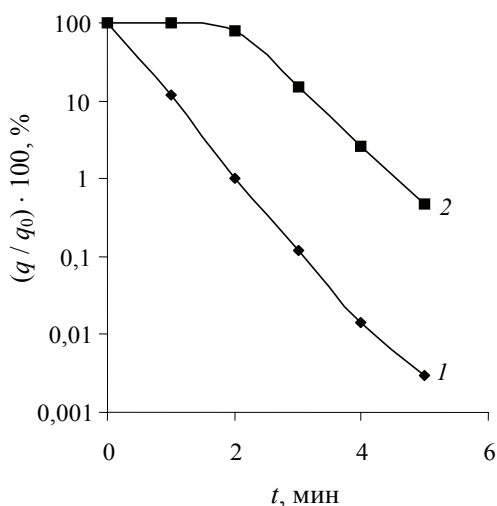


Рис. 4. Относительное изменение тепловыделения бактерий *Escherichia coli*:  
1 – в ПБ; 2 – на поверхности силикатного материала после тепловой обработки при 100°C

Интенсивность тепловыделения микроорганизмов в ПБ (рис. 4, прямая 1) линейно зависит от концентрации жизнеспособных клеток в интервале четырех порядков и может быть описана уравнением

$$q_t = q_0 \cdot \exp(-k_r t),$$

где  $q_0$ ,  $q_t$  – начальное и текущее тепловыделение бактерий соответственно;  $k_r$  – удельная константа скорости гибели клеток.

При сравнении кинетики термоинактивации микроорганизмов в ПБ и на поверхности материала видно, что резистентность иммобилизованных клеток бактерий в 2 раза выше, чем в жидкой среде. Изменяется также вид кинетической зависимости, и уменьшение тепловыделе-

ния клеток на поверхности материала описывается пороговой зависимостью (рис. 4, кривая 2).

Линейный характер термоинактивации микроорганизмов в ПБ указывает на однородность популяции клеток. Пороговая зависимость гибели клеток при термообработке на поверхности материалов может быть связана с инерционностью разогрева образцов и гетерогенностью популяции клеток, отличающихся параметрами их термоинактивации.

**Закключение.** В работе предложен биокалориметрический метод оценки содержания и физиологической активности микроорганизмов на поверхности силикатных материалов с чувствительностью  $10^4$  кл./см<sup>2</sup>, линейным диапазоном 4 порядка, относительной погрешностью  $\pm 10\%$ . Способ позволяет в течение 1–2 ч определить численность бактерий и их физиологическую активность как в водной среде, так и на поверхности материалов по удельной скорости тепловыделения микроорганизмов.

Изучение кинетики гибели микроорганизмов при тепловой стерилизации показало, что устойчивость клеток *E. coli* к термообработке в иммобилизованном состоянии на поверхности силикатных материалов в 2 раза выше по сравнению с микроорганизмами в свободном состоянии.

## Литература

1. Луста, К. А. Методы определения жизнеспособности микроорганизмов / К. А. Луста, Б. А. Фихте. – Пущино: ОНТИ НЦБИ, 1990. – 186 с.
2. Игнатенко, А. В. Биоповреждение материалов и выделение микроорганизмов-деструкторов / А. В. Игнатенко, И. Н. Рой // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2008. – Ч. 2. – С. 362–365.
3. Беясова, Н. А. Микробиология. Лабораторный практикум / Н. А. Беясова. – Минск: БГТУ, 2007. – 160 с.
4. Игнатенко, А. В. Микробиологические, органолептические, визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия: лаб. практикум / А. В. Игнатенко, Н. В. Гриц. – Минск: БГТУ, 2003. – 114 с.

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ БИОЦИДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ МИКРОФЛОРУ

The article is devoted to analysis of biocides action at microorganisms on the surfaces of materials. The aim of work is a development of express-method for estimation of surfaces' microorganisms resistance to antimicrobial substances. In the result of fulfilled research it were shown the possibilities of application an optical method, substances diffusion in agar media method and bio-calorimetric method for estimation of bacteria resistance to biocides. It was proposed bio-calorimetric method for analysis of microorganism's condition at surfaces of silicate materials during 1–2 hours.

**Введение.** Проблема борьбы с патогенной и технически вредной микрофлорой является одним из важных направлений ресурсосбережения и предотвращения потерь, связанных с биоповреждениями сырья, материалов, изделий и конструкций, а также нарушением здоровья человека.

Широко распространенным способом борьбы с вредными микроорганизмами является использование антимикробных веществ, обладающих биостатическим или биоцидным действием. В случае биостатического эффекта размножение микроорганизмов замедляется или прекращается, но клетки не погибают и продолжают метаболизировать. При биоцидном воздействии численность жизнеспособных клеток уменьшается.

К антимикробным веществам предъявляется ряд общих требований:

- высокая активность и эффективность действия против микроорганизмов деструкторов и патогенов;
- низкая токсичность для человека и безопасность для окружающей среды;
- низкая адаптируемость микроорганизмов;
- хорошее взаимодействие с поверхностью материалов и пролонгированное сохранение своих свойств;
- низкая стоимость.

Основная проблема антимикробных препаратов связана с быстрым снижением их активности и эффективности действия против микроорганизмов с увеличением времени использования. Причина этого обусловлена адаптацией клеток и повышением их резистентности. Это вызывает необходимость своевременного обнаружения роста резистентности микрофлоры и чередования применения антимикробных веществ, а также расширения ассортимента их выпуска.

В настоящее время на рынке Республики Беларусь присутствует большой перечень различных антимикробных средств отечественного и зарубежного производства [1]. Однако они больше отличаются торговым названием, чем природой антимикробных веществ. Поэтому использование по сути одних и тех же антимикробных препаратов, хотя и с разным торго-

вым названием, приводит к бесполезности их применения и даже усиливает рост и деструктирующую активность микроорганизмов.

Это делает проблему контроля активности и эффективности действия антимикробных веществ одной из ключевых задач их правильного использования.

Существует множество методов анализа содержания и жизнеспособности микроорганизмов в водных средах [2], однако способы контроля состояния микроорганизмов на поверхности материалов и изделий недостаточно разработаны. Вместо анализа развития клеток на поверхности материалов часто применяется методический прием взятия смывов микроорганизмов с анализируемой поверхности. Оценка содержания и активности выделенной микрофлоры проводится уже в водной среде. Такая замена не всегда адекватно отражает поведение микроорганизмов в реальных условиях.

**Основная часть.** Цель работы – разработка экспресс-метода оценки состояния микроорганизмов на поверхности материалов при воздействии антимикробных веществ.

В работе использовали чистые культуры клеток микроорганизмов *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ. Суточные культуры исследуемых бактерий разводили свежим питательным бульоном (ПБ) в 4 раза и выдерживали при 30°C в течение 2 ч. Количество жизнеспособных клеток определяли методом посева разведений на чашки с агаризованной питательной средой (ПА). После культивирования бактерий в термостате при 30°C на протяжении 3 сут считывали начальную концентрацию клеток в соответствии с [3].

Анализируемыми объектами служили образцы силикатных материалов, приготовленные в лабораторных условиях. Для получения образцов использовали сухую смесь кладочного раствора для кирпичей и бетонных блоков производства ОАО «Красносельскстрой». К 3 г навески сухой смеси добавляли 0,5–1,0 см<sup>3</sup> водной среды. Смесь перемешивали до однородной консистенции, помещали в разборную ячейку микрокалориметра, выдерживали до ее

застывания и при необходимости стерилизовали в автоклаве при 120°C в течение 15 мин.

На поверхность приготовленных образцов наносили 0,1–0,3 см<sup>3</sup> чистой культуры микроорганизмов в диапазоне концентраций 10<sup>5</sup>–10<sup>9</sup> кл./см<sup>3</sup>, а также раствор биоцида с концентрацией 0,1–0,5% или физиологический раствор (ФР).

В качестве антимикробных веществ использовали препараты отечественного производства: «Септомирин», «Гефал», «Изотрон», «Хлоргексидин» (ОАО «Белмедпрепараты»); «Интрасепт-10А» (ИП «Инкраслав»).

После нанесения культуры клеток на поверхность стерильного силикатного материала, обработанного биоцидом, образцы выдерживались в термостате при 30°C на протяжении 1 сут. На следующий день проводился смыв микроорганизмов с поверхности увлажненным стерильным ватным тампоном. Тампон помещали в ФР, готовили десятикратные разведения и высевали последние разведения на поверхность ПА. После культивирования клеток в термостате подсчитывали число выросших колоний и рассчитывали поверхностную концентрацию микроорганизмов как

$$C = \frac{aV}{Sv} 10^f,$$

где  $a$  – среднее количество выросших колоний клеток;  $V$  – объем ФР, в который помещался тампон после смыва;  $S$  – площадь взятия смыва;  $v$  – объем среды, посеянный на поверхность ПА;  $f$  – степень разведения смыва.

Изучение действия антимикробных препаратов на чистые культуры бактерий и микроорганизмы в смывах с поверхности материалов проводилось в одинаковых условиях.

Активность биоцидов определяли методом диффузии веществ в ПА в соответствии с [4]. На поверхность застывшего ПА наносили по 0,1 см<sup>3</sup> суспензии тест-культуры микроорганизмов в концентрации 10<sup>7</sup> кл./см<sup>3</sup> и равномерно распределяли с помощью стерильного шпателя по поверхности агара. Затем укладывали стерильные диски фильтровальной бумаги, пропитанные в растворах биоцидов в диапазоне концентраций 0,001–0,1%. Чашки помещали в термостат при температуре (30 ± 1)°C на 24 ч. После инкубирования измеряли диаметры зон задержки роста клеток вокруг дисков.

Ростовую активность бактерий в присутствии различных концентраций биоцидов оценивали по изменению оптической плотности  $D_{600}$  от времени. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-16. Для этого к 9 см<sup>3</sup> суточной культуры бактерий, содержащих 10<sup>7</sup> кл./см<sup>3</sup>, добавляли 1 см<sup>3</sup> антисептиков «Изотрон», «Септомирин» в концентрациях 0,01–0,05%. Контрольными образцами служили клетки с добавками ФР вместо анти-

септиков. Через каждые 30 мин отбирали пробы и измеряли оптическую плотность растворов при  $\lambda = 600$  нм в течение 8 ч.

Измерение тепловыделения микроорганизмов на поверхности материалов выполняли на микрокалориметре МКМ-Ц в соответствии с [5]. На образцы силикатных материалов наносили чистые культуры бактерий *Bacillus subtilis* или *Pseudomonas fluorescense* в ПБ в концентрациях 10<sup>4</sup>–10<sup>8</sup> кл./см<sup>2</sup>. Образцы обрабатывали антисептиком «Интрасепт-10А» в концентрациях 0,1–0,5% или ФР. После загрузки проб в микрокалориметр регистрировали мощность тепловыделения поверхностной микрофлоры на протяжении 2–3 ч.

Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Одним из наиболее часто применяемых методов для определения активности антимикробных препаратов является способ диффузии веществ в агар.

Оценка активности антимикробных препаратов данным методом проводится по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов на поверхности ПА (таблица).

Таблица

**Диаметры зон подавления роста микроорганизмов в зависимости от концентрации антимикробных веществ**

| Анти-микробное вещество | Концентрация, % | Диаметр зоны подавления роста микроорганизмов, мм |   |                               |   |
|-------------------------|-----------------|---------------------------------------------------|---|-------------------------------|---|
|                         |                 | <i>E. coli</i>                                    |   | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |   |
|                         |                 | 1                                                 | 2 | 1                             | 2 |
| «Хлоргексидин» (ХГ)     | 0,012           | 12                                                | 4 | 11                            | 2 |
|                         | 0,006           | 2                                                 | 0 | 3                             | 0 |
|                         | 0,003           | 0                                                 | 0 | 0                             | 0 |
| «Гефал»                 | 0,04            | 5                                                 | 1 | 7                             | 2 |
|                         | 0,02            | 3                                                 | 0 | 4                             | 0 |
|                         | 0,01            | 0                                                 | 0 | 0                             | 0 |
| «Септомирин»            | 0,005           | 6                                                 | 2 | 7                             | 2 |
|                         | 0,003           | 4                                                 | 1 | 6                             | 1 |
|                         | 0,001           | 0                                                 | 0 | 0                             | 0 |

*Примечание.* 1 – активность подавления биоцидами исходной культуры; 2 – активность подавления биоцидами бактерий в смывах с поверхности силикатного материала через 1 сут.

Чем меньше концентрация веществ и выше диаметр зон отсутствия роста микроорганизмов, тем более активен препарат.

По силе действия используемые антимикробные средства можно расположить в ряд: «Септомирин» > ХГ > «Гефал».

О повышении резистентности клеток на поверхности материалов к применяемому

антимикробному веществу можно судить по снижению диаметра зон подавления роста бактерий после посева смывов с поверхности на ПА в присутствии дисков с той же рабочей концентрацией биоцида (таблица).

Достоинствами метода являются простота, наглядность, низкие затраты. К недостаткам способа следует отнести относительную длительность (сутки и более), невозможность анализировать полимерные антисептики.

Другим методом оценки активности антимикробных веществ в лабораторных условиях является спектрофотометрический способ.

На рис. 1 приведена кинетика изменения относительного значения оптической плотности  $(D/D_0)_{600}$  клеток *Pseudomonas aeruginosa* до и после взятия смыва с поверхности силикатного материала. Кинетика изменения оптической плотности отражает степень влияния биоцидного вещества на ростовую активность клеток в жидкой питательной среде.

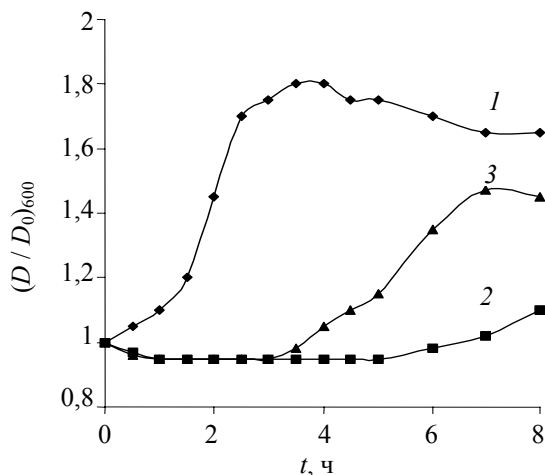


Рис. 1. Влияние антисептика «Изотрон» на рост бактерий *Pseudomonas aeruginosa*:

- 1 – контроль без биоцида;  
2 – образец с биоцидом в ПБ концентрации 0,03%;  
3 – образец с биоцидом через 1 сут после взятия смыва с поверхности силикатного материала, обработанного биоцидом концентрацией 0,03%

Как следует из рис. 1, биоцидную активность и эффективность препарата можно оценить по увеличению лаг-фазы задержки роста клеток и уменьшению количества жизнеспособных микроорганизмов по сравнению с контрольным образцом, регистрируемому по снижению величины  $(D/D_0)_{600}$  от времени обработки.

Присутствие биоцида в концентрации 0,03% в исходной культуре клеток увеличивало лаг-фазу бактерий почти в 8 раз (рис. 1, кривая 2). В случае воздействия той же концентрации биоцида на бактерии в смывах с поверхности длительность лаг-фазы сокращалась до 4 ч (рис. 1,

кривая 3). Это свидетельствует о повышении резистентности микроорганизмов на поверхности силикатного материала.

Метод спектрофотометрии быстр, удобен, но не всегда применим в случае слишком мутных сред и относительно низкого содержания микроорганизмов (ниже  $10^6$  кл./см<sup>3</sup>), а также не подходит для непосредственного анализа поверхностной микрофлоры.

Для характеристики влияния биоцидных веществ на жизнедеятельность микроорганизмов на поверхности силикатных материалов нами был предложен метод биокалориметрии, основанный на регистрации мощности тепловыделения жизнеспособных микроорганизмов.

На рис. 2 приведены логарифмические термограммы роста бактерий *Pseudomonas fluorescens* на поверхности застывшего кладочного раствора в кюветах микрокалориметра в отсутствии и в присутствии антисептика «Интрасепт-10А».

Как видно из рис. 2, наблюдается быстрая (I) фаза изменения тепловыделения, отражающая переходные процессы и адаптацию клеток к материалу, и медленная (II) фаза, характеризующая ростовые процессы клеток на поверхности материала в отсутствии и в присутствии антисептиков.

О влиянии антимикробных веществ на ростовую активность микроорганизмов в иммобилизованном состоянии в биокалориметрическом методе можно судить по изменению удельной скорости тепловыделения клеток после завершения переходного процесса (рис. 2, кривая 2). Видно, что антисептик «Интрасепт-10А» подавляет развитие бактерий *Pseudomonas fluorescens* на поверхности материала при выбранных условиях обработки.

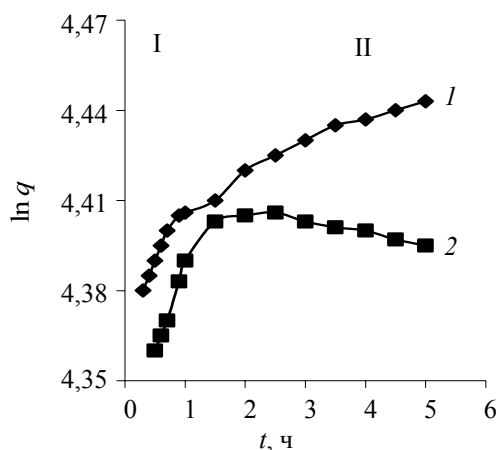


Рис. 2. Термограммы развития бактерий рода *Pseudomonas fluorescens* ( $10^7$  кл./см<sup>2</sup>) на поверхности застывшего кладочного раствора:

- 1 – без антисептика;  
2 – с антисептиком «Интрасепт-10А» концентрацией 0,5% при 30°C



Изменение логарифма относительного тепловыделения микроорганизмов (рис. 3) хорошо описывается линейным уравнением и коррелирует с удельной скоростью размножения клеток:

$$\ln\left(\frac{q}{q_0}\right) = mt,$$

где  $q$ ,  $q_0$  – регистрируемая мощность тепловыделения микроорганизмов в текущий и начальный момент времени соответственно;  $m$  – удельная скорость роста тепловыделения клеток;  $t$  – время наблюдения.

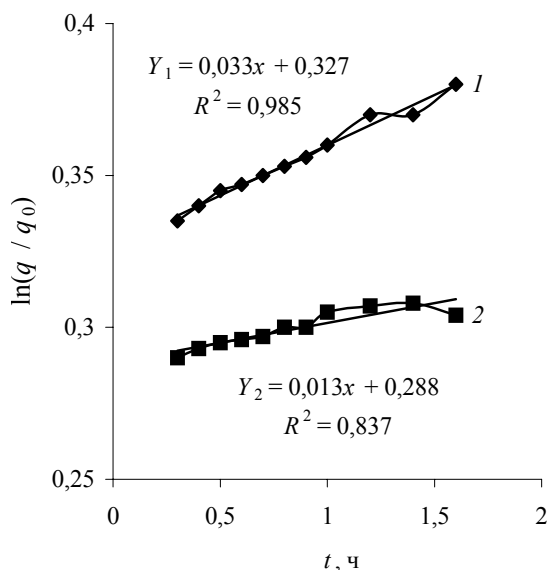


Рис. 3. Изменение логарифма относительного значения тепловыделения  $\ln(q/q_0)$  бактерий *Bacillus subtilis* на поверхности застывшего кладочного раствора:  
1 – без антисептика;  
2 – с антисептиком «Интрасепт-10А» концентрацией 0,5% при 30°C

Это позволяет в течение 1–2 ч определить ростовую активность клеток на поверхности материала до и после обработки антимикробными веществами.

При сравнении изменения тепловыделения клеток в водной среде и на поверхности силикатного материала установлено, что биоцидная активность веществ в иммобилизованном состоянии снижалась в 5–7 раз по сравнению с водными растворами антисептиков и характер их действия сменялся с биоцидного на бактериостатический. Полученные данные указывают на изменение

метаболизма иммобилизованных микроорганизмов и повышение их резистентности к антимикробным веществам на поверхности материалов.

**Закключение.** Таким образом, проведенные исследования показали, что при иммобилизации микроорганизмов на поверхности силикатных материалов их метаболическая активность снижается и возрастает устойчивость клеток к биоцидным веществам. Не погибшие при воздействии антисептиков бактерии способны быстро адаптироваться к новым условиям существования и повышать свою резистентность к антимикробным веществам.

В работе предложен биокалориметрический метод анализа активности и эффективности действия антимикробных веществ как в водной среде, так и на поверхности материалов. Метод позволяет определять численность и состояние микроорганизмов на поверхности силикатных материалов до и после обработки биоцидами в течение 1–2 ч.

Метод биокалориметрии позволяет также анализировать механизм антимикробного действия препаратов и выявлять биоцидный и биостатический эффекты.

### Литература

1. Игнатенко, А. В. Методы контроля активности и эффективности антимикробных препаратов / А. В. Игнатенко // Ресурс- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2008. – Ч. 2. – С. 203–206.
2. Луста, К. А. Методы определения жизнеспособности микроорганизмов / К. А. Луста, Б. А. Фихте. – Пушино: ОНТИ НЦБИ, 1990. – 186 с.
3. Белясова, Н. А. Микробиология. Лабораторный практикум / Н. А. Белясова. – Минск: БГТУ, 2007. – 160 с.
4. Совершенствование метода биотестирования ксенобиотиков / Н. А. Белясова [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 90–93.
5. Игнатенко, А. В. Микробиологические, органолептические, визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия: лаб. практикум / А. В. Игнатенко, Н. В. Гриц. – Минск: БГТУ, 2003. – 114 с.

Р. М. Маркевич, доцент; И. А. Гребенчикова, ст. преподаватель;  
Е. А. Флюрик, мл. науч. сотрудник; О. В. Трифонов, вед. науч. сотрудник (БГУ)

### ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ГИДРОБИОНТОВ В АЭРОТЕНКАХ ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Biotic community composition of treatment plant aerotanks functioning under displacement conditions with full and partial recovery of excess active sludge, with and without active sludge regeneration; aeropacks; biounits containing aerobic and anaerobic areas, has been studied. Differences in flock structure, species composition and proportion of main indicative groups of active sludge organisms have been revealed. More than 70 species have been identified. Electronic database «Active sludge» has been created.

**Введение.** В настоящее время обработку сточных вод на очистных сооружениях городов Республики Беларусь производят в основном по классической технологии, включающей механическую очистку на решетках, в песколовках и первичных отстойниках, биохимическую обработку в аэротенках с последующим вторичным отстаиванием. В ряде случаев предусмотрена доочистка воды различными методами. Основным сооружением, определяющим глубину изъятия из загрязненного стока органических и неорганических загрязнений, является аэротенк. В зависимости от условий его функционирования (состава стока, pH сточной воды, времени аэрации, концентрации растворенного кислорода в воде и др.) в аэротенках развивается специфический, характерный только для определенной очистной станции, биоценоз активного ила. Развитие биоценоза происходит последовательно через ряд промежуточных стадий, отличающихся качественным и количественным составом представителей различных групп организмов [1]. На начальном этапе отмечается бурное развитие бактерий, которые извлекают из воды растворенные в ней соединения. Далее появляются в массовом количестве питающиеся бактериями и детритом мелкие бесцветные жгутиковые, мелкие голые и раковинные амёбы. На следующем этапе развиваются крупные раковинные амёбы, свободноплавающие инфузории. О формировании достаточно прочного хлопка активного ила свидетельствует появление брюхоресничных инфузорий. Наличие в активном иле прикрепленных инфузорий-фильтраторов, а также таких многоклеточных организмов, как коловратки, черви, тихоходки, – признак хорошо сформированного, качественно работающего активного ила, включающего представителей различных трофических уровней, что обеспечивает требуемое качество очистки воды.

Оценку состояния активного ила на очистных станциях проводят в основном по внешнему виду хлопка. Учитывают его форму, размер, структуру, наличие посторонних включений. Изменение характеристик хлопка часто свидетельствует о серьезных нарушениях условий эксплуатации аэротенков, вызванных перегруз-

кой по органическим веществам, изменениями состава и концентрации поступающего стока, присутствием токсичных веществ. Как правило, ухудшение показателей хлопка наступает через значительное время после негативного воздействия на биосистему, и требуется немало усилий, чтобы устранить сбои в работе этих инертных, имеющих большой объем сооружений.

В то же время можно достаточно легко и быстро выявить нарушения процесса очистки, оценивая количественный и качественный состав биоценоза гидробионтов. На разрушение хлопка требуется время, гидробионты же практически сразу реагируют на малейшие изменения состояния окружающей их среды морфологическими, физиологическими, поведенческими перестройками, легко заметными при микроскопировании. Таким образом, при наличии достаточного опыта гидробиологи очистных сооружений могут значительно улучшить качество их работы, а в ряде случаев даже предотвратить катастрофические последствия нарушения условий эксплуатации. Однако в настоящее время этому виду анализа уделяют мало внимания, и среди причин можно назвать недостаточное материально-техническое обеспечение лабораторий, а также практически полное отсутствие литературы по гидробиологическому анализу.

**Основная часть.** Целью настоящей работы являлось установление особенностей биоценозов активного ила в зависимости от условий работы аэротенков.

Объектом исследования служила иловая смесь аэротенков очистных сооружений четырнадцати городов Республики Беларусь.

Работу проводили с июля по ноябрь 2008 г.

Для исследования микрофауны активного ила использовали метод «живой» капли под покровным стеклом [2]. Микроскопировали взболтанную пробу. Структуру и размер хлопка определяли при увеличении микроскопа 10×10, отмечали также его однородность и засоренность посторонними включениями.

Определяли абсолютное количество организмов в единице объема иловой смеси. Такой подсчет является более точным по сравнению с учетом частоты встречаемости организмов-индикато-

ров по балльной системе, когда оценивается относительная численность организмов.

При подсчете пользовались методом «откалиброванной» капли. При помощи автоматической пипетки-дозатора отбирали точно отмеренное ( $0,025\text{ см}^3$ ) количество тщательно перемешанной иловой смеси и наносили на предметное стекло. При большом количестве организмов в смеси для более точного счета суспензию активного ила разводили отстоявшейся водопроводной водой в соотношении 1 : 1. Каплю накрывали покровным стеклом размером  $18\times 18\text{ мм}$ , препарат закрепляли в препаратоводителе. Подсчет производили с использованием микроскопа «Биологический». Просматривали 1–3 препарата. Крупные гидробионты наблюдали при увеличении  $10\times 10$ . Учитывали все встречающиеся организмы, последовательно просматривая весь препарат полностью (все поля зрения) начиная от левого верхнего угла покровного стекла, осторожно перемещая сверху вниз до конца, затем на одно поле зрения вправо и снизу вверх. При просмотре препарата следили, чтобы ни одно поле зрения не было пропущено. Более мелкие организмы, локализованные в пределах хлопков активного ила и трудно различимые при малом увеличении, подсчитывали при увеличении  $40\times 10$  не менее чем в 45 полях зрения.

Рассчитывали количество организмов в 1 мл иловой смеси. Находили также суммарное количество организмов, принадлежащих к основным индикаторным группам.

При микроскопировании отмечали состояние организмов (подвижность ресничек, деформацию организмов, особенности поведения, окраску, наличие пищевых вакуолей, образование колоний и агрегатов, фазы размножения).

Для уточнения особенностей организмов активного ила производили определение их размеров с помощью окуляр-микрометра по масштабной линейке объект-микрометра.

Идентификацию организмов осуществляли по морфологическим признакам в соответствии с [3–6].

В составе биоценозов аэротенков очистных сооружений разных городов республики были обнаружены представители всех известных индикаторных групп. В результате проведенных исследований удалось идентифицировать до вида около 70 представителей сообщества активного ила, в том числе 5 видов раковинных и 3 вида голых амёб, около 30 видов кругоресничных, свободноплавающих, брюхоресничных и сосущих инфузорий, 18 видов жгутиковых, 13 видов коловраток и несколько видов нематод.

Наибольшим разнообразием видов (более 30) характеризуется активный ил очистных сооружений крупных городов. В сообществе обычно присутствует около 50% крупных раковинных

амёб, довольно большую часть составляют брюхоресничные и кругоресничные инфузории, а наличие сосущих инфузорий, коловраток и нематод свидетельствует о высоком уровне развития биоценоза (рис. 1).

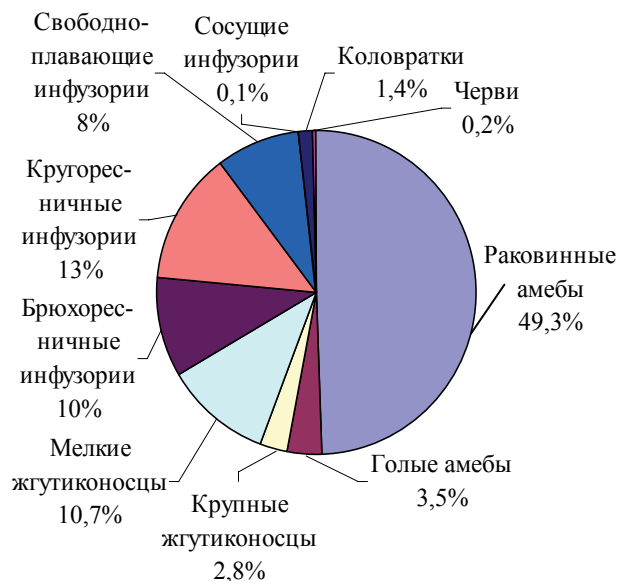


Рис. 1. Соотношение основных индикаторных групп организмов в составе активного ила аэротенка-вытеснителя без регенератора (характерно для очистных сооружений крупного города)

Некоторые очистные сооружения работают без удаления из системы избыточного активного ила. Установлено, что в случае возврата всего активного ила в аэротенк количество раковинных амёб в биоценозе достигает 85–95% независимо от наличия регенерации ила (рис. 2).



Рис. 2. Соотношение основных индикаторных групп организмов в составе активного ила аэротенка, работающего с полным возвратом ила

В ряде случаев при возврате в аэротенк всего ила наблюдается явление, называемое гелевым вспуханием (рис. 3). Гелевое вспухание характеризуется выделением бактериями активного ила чрезмерного количества внеклеточного биополимера (геля) при нарушении нормального механизма окисления органических веществ. Результатом этого процесса является ухудшение отстаивания суспензии ила во вторичных отстойниках и, как следствие, повышенный вынос активного ила с очищенной водой.

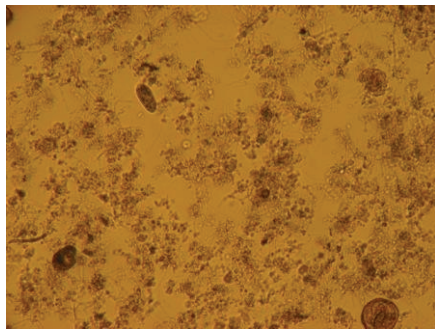


Рис. 3. Гелевое вспухание в аэротенке, работающем с полным возвратом активного ила

Интересная особенность обнаружена при совмещении в одном сооружении аэротенка и вторичного отстойника: в этом случае преобладающими организмами биоценоза являются прикрепленные инфузории (рис. 4).

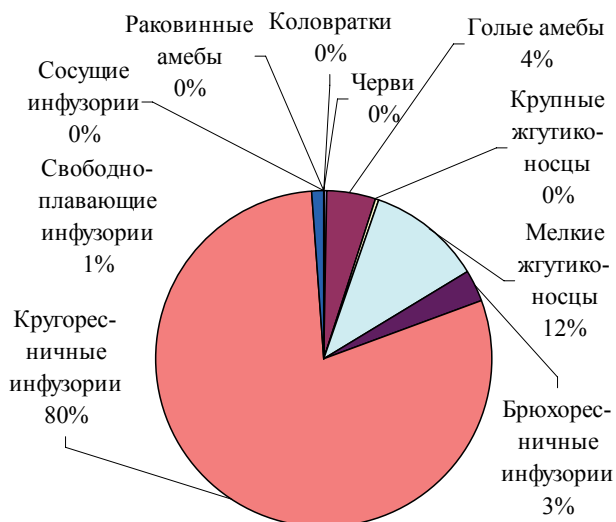


Рис. 4. Соотношение основных индикаторных групп организмов в составе активного ила аэротенка-отстойника

Наблюдаются некоторые различия в структуре сообщества гидробионтов, развивающегося на сточной воде одного состава в условиях обычного аэротенка-вытеснителя и в случае обработки воды в биоблоках, которые включают зоны аэрации и неаэрируемые зоны стабилизации ила (рис. 5).

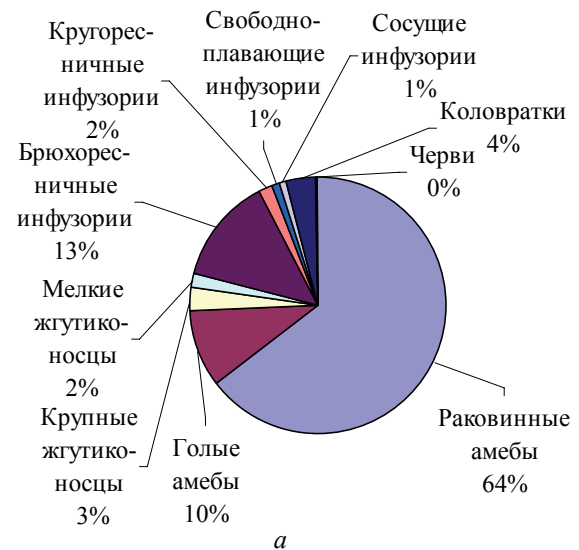


Рис. 5. Соотношение основных индикаторных групп организмов в составе активного ила аэротенка-вытеснителя с регенератором (а) и биоблока (б)

Как правило, чередование аэробных и анаэробных зон в одном сооружении приводит к формированию более плотного, компактного, хорошо структурированного хлопка активного ила (рис. 6).

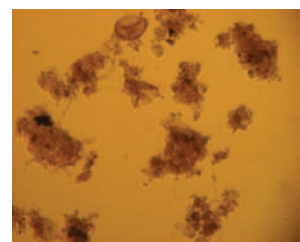
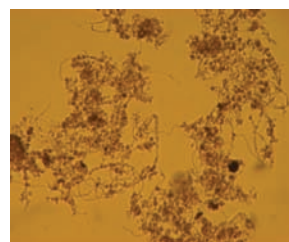


Рис. 6. Структура хлопка активного ила: а – в аэротенке-вытеснителе с регенератором; б – в сооружениях с чередованием аэробных и анаэробных зон

Большой проблемой очистных сооружений небольших городов является нитчатое вспухание активного ила (рис. 7, *а*), а также формирование хлопка с рыхлой, «прозрачной» структурой даже в случаях отсутствия нитчатого вспухания (рис. 7, *б*). Этому способствует низкопродуктивное гелеобразование, разрыв и дефлокуляция хлопьев при плохом перемешивании иловой смеси, при внезапном неблагоприятном воздействии (поступление токсичных веществ, резкие изменения pH и др.) [1]. По-видимому, эти явления в большинстве случаев связаны с присутствием в поступающем на очистные станции малых городов потоке значительной доли производственных сточных вод.

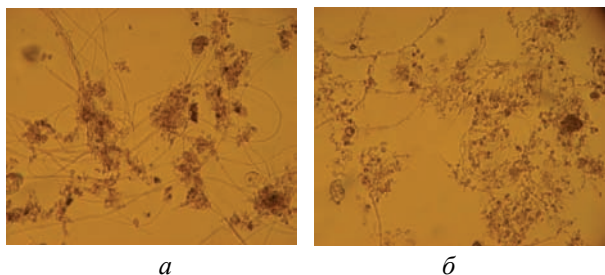


Рис. 7. Характерная структура хлопка активного ила малых очистных сооружений:

*а* – нитчатое вспухание; *б* – рыхлый хлопок

Разрушение хлопка активного ила с последующим формированием новой его структуры часто происходит также при переходе очистных сооружений на другой режим работы (изменение состава, увеличение концентрации стока и т. д.).

**Заключение.** Исследование биоценозов активного ила очистных сооружений показало значительные различия в количественном и качественном составе сообществ, которые формируются при очистке сточных вод в условиях аэрации в сооружениях, функционирующих без возврата активного ила, с его полным либо частичным возвратом; с регенерацией и без регенерации ила; работающих в режиме чередования аэрируемых и неаэрируемых зон. При удовлетворительном уровне очистки сточных вод и хорошем оседании активного ила во вторичных отстойниках состав биоценоза, если он достаточно устойчив, можно признать характерным для данных очистных сооружений. Постоянное наблюдение за развитием сообщества гидробионтов позволяет выявлять отклонения численности и соотношения организмов основных индикаторных групп от типичных для рас-

сматриваемой станции. При наличии таких отклонений, особенно в случаях возврата биоценоза к более ранним стадиям развития, требуется оперативное выявление и устранение причин, вызвавших эти изменения.

В результате проделанной работы обнаружено и идентифицировано около 70 видов гидробионтов активного ила. Полученные фото- и видеоматериалы использованы для создания электронной базы данных «Активный ил», которая включает также заимствованный из литературных источников [3–6] иллюстративный материал и описание характерных признаков представителей активного ила, принадлежащих к различным индикаторным группам, что позволит значительно облегчить идентификацию организмов. База данных содержит также информацию о связи уровня развития биоценоза с основными показателями функционирования аэротенков, о типичных нарушениях работы этих сооружений, их возможных причинах и мероприятиях по устранению. Применение созданного электронного ресурса на практике расширит возможности управления процессом очистки сточных вод на городских очистных сооружениях.

## Литература

1. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Методы санитарно-биологического контроля. Методическое руководство по гидробиологическому и бактериологическому контролю процесса биологической очистки на сооружениях с аэротенками: ПНД Ф СБ 14.1.77-96. – Введ. 03.03.96. – М.: ООО «Акварос», 1996. – 60 с.
3. Фауна аэротенков: атлас / А. А. Айсаев [и др.]; отв. ред. Л. А. Кутикова. – Л.: Наука: Ленинград. отделение, 1984. – 264 с.
4. Кутикова, Л. А. Коловратки фауны СССР / Л. А. Кутикова. – Л.: Наука, 1970. – 744 с.
5. Ветрова, З. И. Бесцветные эвгленовые водоросли Украины / З. И. Ветрова. – Киев: Наукова думка, 1980. – 184 с.
6. Fossner, W. A user-friendly guide to the ciliates (Protozoa, Ciliophora) commonly used by hydrobiologists as bioindicators in river, lakes, and waste waters, with notes on their ecology / W. Fossner, G. Berger // Freshwater biology. – 1996. – Vol. 35, № 2. – P. 375–482.



Л. В. Куис, аспирант; Р. М. Маркевич, доцент

## ВЫДЕЛЕНИЕ, ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ *BACILLUS MUCILAGINOSUS*

The purpose of the given stage of researches consists in allocation, clearing, fractionation and studying exopolysaccharides of *Bacillus mucilaginosus*. Cultivation carried out on a synthetic nutrient medium. Methods of gel-chromatography, ion-exchange chromatography, definition carboxylic groups on Wilson and IR-spectrophotometry were used for analysis. Researched polysaccharide has complex composition and the big molecular weight, it contains two fractions: F1 and F2. Results of definition carboxylic groups on Wilson and IR-spectrophotometry confirm presence carboxylic groups in fraction F2.

**Введение.** К настоящему времени способность к деструкции силикатных минералов обнаружена у многих микроорганизмов [1]. Особый интерес с точки зрения практического использования представляют бактерии *Bacillus mucilaginosus*. Культуральную жидкость этих бактерий используют для обработки глин и технологических смесей на их основе с целью улучшения качественных показателей при производстве керамических изделий [2, 3]. Влияние культуральной жидкости на свойства сырья большинство исследователей связывает с деструктирующим воздействием на минералы метаболитов этих бактерий (экзополисахаридов и органических кислот).

Об участии низкомолекулярных органических кислот в разрушении силикатных материалов накоплен достаточно большой экспериментальный материал. По способности выносить кремний и алюминий из полевых шпатов эти кислоты расположены в следующем ряду: лимонная – щавелевая > салициловая > пирокатехиновая > галловая > *n*-оксibenзойная > ванилиновая > кофейная [4].

С другой стороны, авторами [5] показано, что интенсивность выноса кремния из кварца под действием культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* коррелирует с количеством продуцируемого бактериями экзополисахаридом.

Вместе с тем выделенный из культуральной жидкости экзополисахарид сам по себе проявил незначительную самостоятельную выщелачивающую способность серицито-хлоритового сланца, причем у диализованного полисахарида эта способность была ниже, чем у образца, не подвергнутого диализу. Кроме того, на интенсивность выноса кремния в присутствии полисахарида оказывает влияние структура последнего, в частности присутствие уроновых кислот [6]. Авторы этой работы полагают, что происходит комплексное воздействие метаболитов культуральной жидкости на минералы: органические кислоты извлекают кремний и другие элементы из состава минералов и переводят их в растворимое состояние. Роль полисахаридов заключается в способности сорбировать органические кислоты и выщелоченные ионы и тем самым выводить их из реакционной смеси, сдвигая

равновесие и способствуя дальнейшему разрушению минералов.

Имеющиеся сведения о моносакхаридном составе экзополисахаридов *Bacillus mucilaginosus*, молекулярной массе и степени окисленности (соотношении гидроксильных и карбоксильных групп) разрозненны, они зависят от состава среды, в том числе источников углерода и азота, соотношения углерода и азота, значения pH, уровня аэрации и других факторов.

**Основная часть.** Цель данного этапа наших исследований заключалась в выделении, очистке, фракционировании и изучении экзополисахаридов *Bacillus mucilaginosus*.

Бактерии *Bacillus mucilaginosus* в виде спорового материала получены из лаборатории МолдНИИИстромпроект (г. Кишинев, Молдова).

Для глубинного культивирования бактерий применяли синтетическую питательную среду следующего состава, г/л: сахароза – 5; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 0,2; MgSO<sub>4</sub> – 0,2; NaCl – 0,1; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,1.

Культивирование бактерий проводили, как описано в [7].

К концу процесса культивирования наблюдалось сильное подкисление культуральной жидкости (значение pH снижалось до 3,9–4,0) и накапливались экзополисахариды. При использовании данной культуральной жидкости для биообработки глинистого сырья отмечалось существенное изменение технологических свойств шликерных масс [7].

Схема выделения, очистки и анализа экзополисахаридов представлена на рис. 1.

Определение молекулярной массы полисахаридов осуществляли гель-хроматографией [8]. Предварительно проводили диализ пробы против 0,01 М раствора NaCl, затем исследуемую фракцию наносили на колонку (35×2 см) с сефадексом G 200. Элюирование выполняли 0,01 М раствором NaCl со скоростью растворителя 20 мл/ч. Отбирали фракции объемом по 4 мл. Выход полисахаридов из колонки контролировали спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-26 при λ = 230 нм).

В результате проведения хроматографии исследуемая фракция полисахаридов вышла в объеме исключения. Ее объединяли и диализовали против 1 · 10<sup>-3</sup> М раствора *трис*-HCl (pH 7,5).

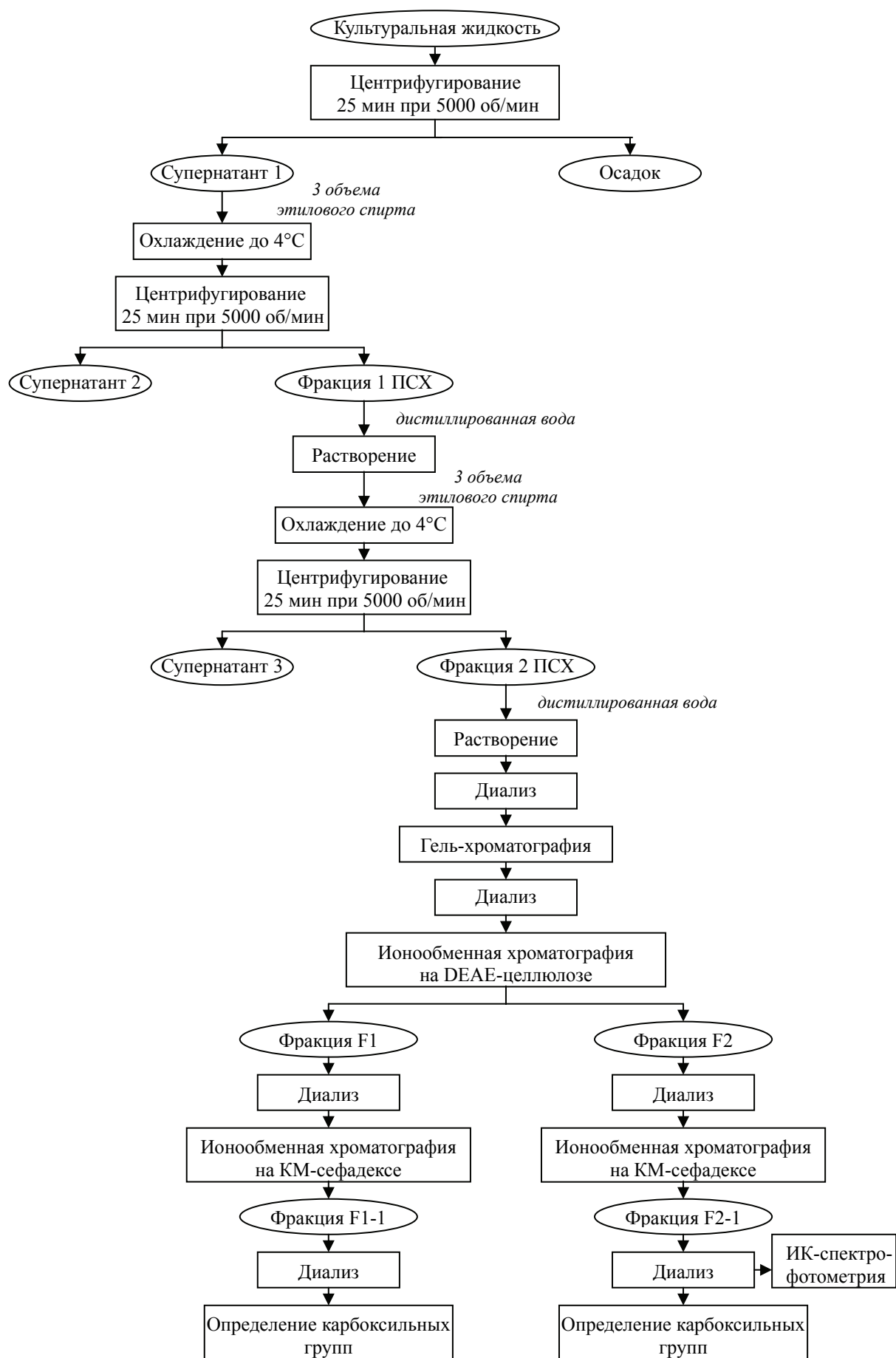


Рис. 1. Схема выделения, очистки, фракционирования и анализа экзополисахаридов

Для определения степени гомогенности проводили фракционирование экзополисахарида методом ионообменной хроматографии [9] с применением ионообменных смол на полисахаридной основе: анионите (DEAE-целлюлоза) и катионите (КМ-сефадекс), в которых функциональные ионообменные группы связаны с гидроксильными группами моносахаридных остатков.

В первом случае хроматографию осуществляли на колонке (35×2 см), заполненной DEAE-целлюлозой и уравновешенной  $1 \cdot 10^{-3}$  М буферным раствором *трис*-HCl (pH 7,5).

Полисахарид в уравновешивающем буферном растворе вносили в колонку сверху. Элюирование проводили  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствором *трис*-HCl со скоростью растворителя 30 мл/ч. Отбирали фракции объемом по 4 мл. Детектирование осуществляли спектрофотометром СФ-26 при  $\lambda = 230$  нм. После выхода первого хроматографического пика элюирование проводили 0,6 М раствором KCl (pH 7,5) в элюирующем буферном растворе.

На рис. 2 показана хроматограмма разделения полисахаридов.

В результате выделены две фракции полисахарида: F1 и F2. Пробы каждой из них объединяли, диализовали против  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора *трис*-HCl (pH 6,5). Затем фракции разделяли на КМ-сефадексе при тех же условиях, используя растворы с pH 6,5.

Данный эксперимент подтвердил однородность полученных ранее фракций F1, F2, после поочередного их разделения были выделены недиссоциирующие при pH 6,5 фракции F1-1 и F2-1.

Далее пробы этих фракций объединяли, диализовали против дистиллированной воды и определяли наличие карбоксильных групп по Вильсон [10]. Метод основан на обратном титровании карбоксильных групп гидрокарбонатом натрия.

Результаты анализа подтвердили наличие карбоксильных групп во фракции F2-1 и их отсутствие во фракции F1-1.

Полученный ИК-спектр полисахарида представлен на рис. 3.

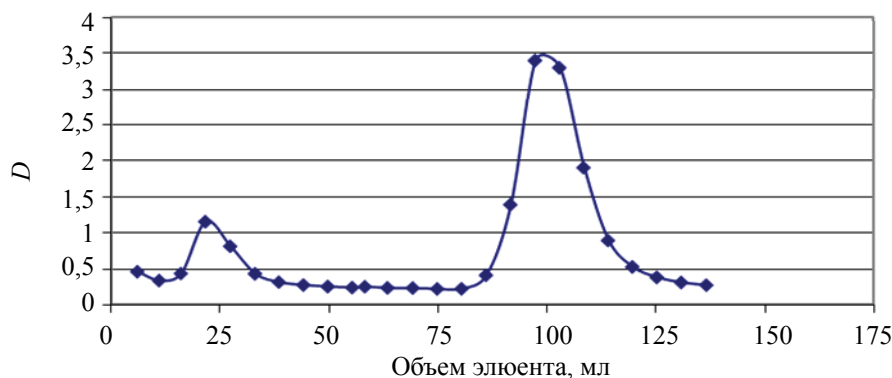


Рис. 2. Хроматограмма разделения полисахаридов

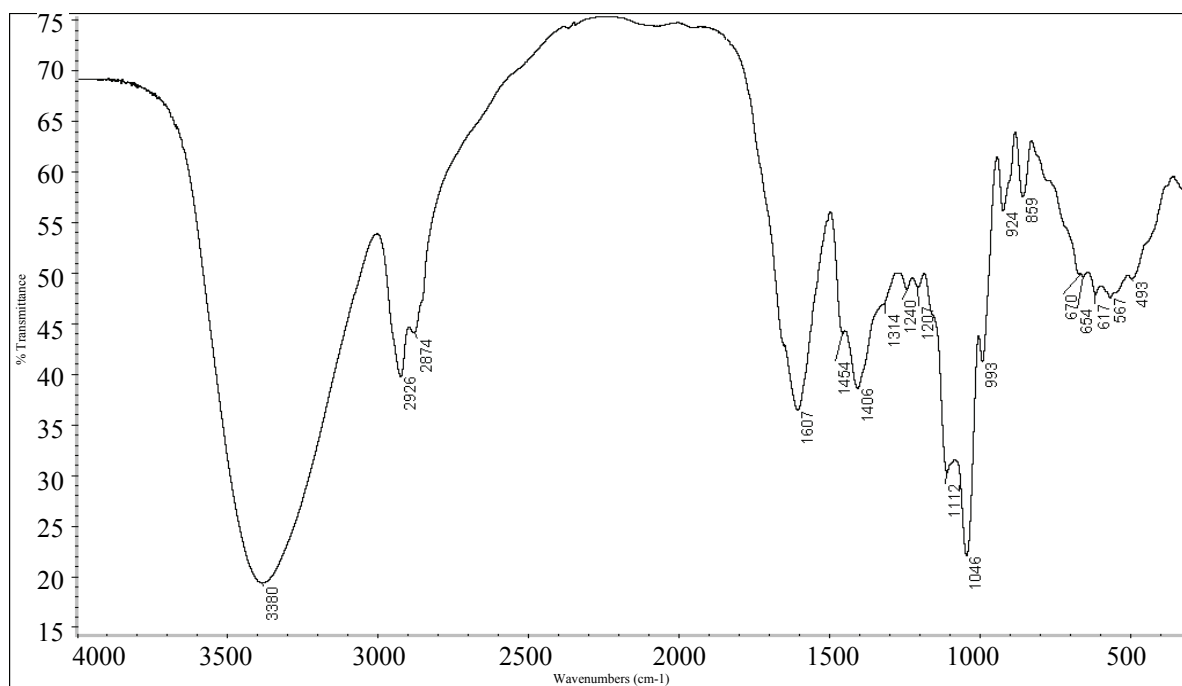


Рис. 3. ИК-спектр фракции F2-1



Спектр имеет следующие полосы поглощения: в области 3000–2800 см<sup>-1</sup> проявляются полосы поглощения валентных колебаний С–С-связей; в области 3600–3200 см<sup>-1</sup> имеется широкая полоса гидроксильных групп; ассиметричные валентные колебания С–О–С-связей проявляются в области 1150–1000 см<sup>-1</sup>; валентные колебания карбонильных групп карбоксила имеют интенсивную полосу 1600–1720 см<sup>-1</sup>. Исследуемый экзополисахарид является α-сахаром, так как имеет полосу в области 850–860 см<sup>-1</sup> [11].

**Заключение.** Результаты гель-хроматографии указывают на большую молекулярную массу (больше 200 000 Да) анализируемого полисахарида. Основываясь на результатах ионообменной хроматографии, можно говорить о сложном составе исследуемого полисахарида, состоящего из двух фракций: фракция F1 не содержит функциональных групп, диссоциирующих при рН 7,5; фракция F2 имеет в своем составе функциональные группы, диссоциирующие при рН 7,5, что свидетельствует об ее анионном характере (полисахарид может содержать карбоксильные группы). Это предположение подтверждают результаты определения карбоксильных групп по Вильсон и ИК-спектрофотометрии.

#### Литература

1. Каравайко, Г. И. Микробная деструкция силикатных минералов / Г. И. Каравайко // Сб. науч. тр. / Ин-т микробиологии им. Виноградского. – Москва, 2004. – Вып. 12: Юбилейный сборник к 30-летию института. – С. 172–196.
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. Влияние условий микробиологической обработки глинистого сырья Беларуси на его качественные характеристики / Р. М. Маркевич [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – № 4. – С. 86–89.
4. 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.
5. Белканова, Н. П. Разрушение силоксанной связи кварца *Bacillus mucilaginosus* / Н. П. Белканова, Г. И. Каравайко, З. А. Авакян // Микробиология. – 1985. – № 1. – С. 27–30.
6. Роль полисахарида *Bacillus mucilaginosus* в процессе деструкции силикатных минералов / И. М. Малиновская [и др.] // Микробиология. – 1990. – Т. 59, вып. 1. – С. 70–78.
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.
8. Остерман, Л. А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот / Л. А. Остерман. – М.: Наука, 1985. – С. 126–137.
9. Методы химии углеводов / пер. с англ.; под ред. Н. К. Кочеткова. – М.: Мир, 1967. – 512 с.
10. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
11. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами; под ред. Д. Н. Шигорина. – М.: Издательство иностранной литературы, 1957. – 444 с.

В. Н. Леонтьев, доцент; О. С. Игнатовец, ассистент;  
Т. И. Ахрамович, ст. преподаватель

### РОЛЬ ЦИТОХРОМ Р-450-ЗАВИСИМЫХ МОНООКСИГЕНАЗНЫХ ФЕРМЕНТНЫХ СИСТЕМ БАКТЕРИЙ РОДА *PSEUDOMONAS* В БИОТРАНСФОРМАЦИИ И БИОДЕГРАДАЦИИ КСЕНОБИОТИКОВ

In the article the results of researches of microbial transformation and degradation xenobiotics by monooxygenases fermental system of bacteria genus *Pseudomonas* are presented. Activity of oxydoreductases and content of cytochromes P-450 and  $b_5$  were determined. Monooxygenase fermental system of bacteria genus *Pseudomonas* content of four component:  $\text{NADPH} \cdot \text{H}^+$ -cytochrome P-450 reductase,  $\text{NADH} \cdot \text{H}^+$ -cytochrome  $b_5$  reductase, cytochrome P-450 and cytochrome  $b_5$ . The results of investigation are demonstrate main role P-450-depended monooxygenase fermental system of bacteria genus *Pseudomonas* in transformation and degradation process of various xenobiotics.

**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. Биологические методы, основанные на применении деградиционной активности микроорганизмов, чрезвычайно актуальны для очистки почв и водных сред, загрязненных различными ксенобиотиками. Бактерии рода *Pseudomonas* в течение ряда лет привлекают внимание исследователей реальными перспективами использования в биотехнологических целях. Они обладают уникальной способностью осуществлять биотрансформацию различных природных и синтезированных соединений, а также выступать в качестве деструкторов ароматических ксенобиотиков.

Часто в состав ферментных систем бактерий, ответственных за аэробные процессы разложения ксенобиотиков, входит уникальный гемопротейн – цитохром Р-450 [1]. В присутствии доноров электронов ( $\text{НАД(Ф)Н} \cdot \text{H}^+$ ) цитохром Р-450 способен активировать молекулярный кислород, один атом которого восстанавливается до воды, а другой внедряется в молекулу окисляемого субстрата в виде гидроксильной группы. Такая модификация ксенобиотиков, многие из которых являются труднодоступными для клеток микроорганизмов в силу своей гидрофобности, увеличивает их растворимость и обуславливает ключевую роль цитохрома Р-450 в метаболизме ароматических соединений.

В электрон-транспортных цепях бактерий существует еще один гемопротейн – цитохром  $b_5$ . В последнее время накапливается все больше данных о том, что он функционирует как в  $\text{НАДН} \cdot \text{H}^+$ , так и  $\text{НАДФН} \cdot \text{H}^+$ -зависимых электрон-транспортных цепях цитохром Р-450-содержащей ферментной системы. Поэтому содержание цитохрома  $b_5$  является показателем степени вовлеченности последней в процесс окисления субстрата. Кроме того, от содержания цитохрома  $b_5$  может зависеть монооксигеназная активность цитохрома Р-450.

В большинстве случаев цитохром Р-450 является индуцибельным ферментом, причем в качестве индукторов биосинтеза могут выступать различные органические соединения, в том числе и субстраты [2–4].

Что касается клеточной локализации бактериального цитохрома Р-450, то он может быть как мембранно-связанным, так и цитоплазматическим, иногда это определяется химической природой (структурой) индуктора [5].

Целью настоящей работы являлось изучение роли монооксигеназной ферментной системы бактерий рода *Pseudomonas* в биотрансформации и биодеградации алифатических и ароматических соединений.

**Основная часть.** В работе использовали следующие реактивы: гексан, нонан, гексен-1 («Реахим», РФ), нонен-4, глюкоза (Fluka, Швейцария). Симазин (2-хлор-4,6-бис(этиламино)-сим-триазин) и прометрин (2-метилтио-4,6-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин) были выделены из технического препарата экстракцией горячим ацетоном. Полученные таким образом прометрин и симазин представляли собой белые мелкокристаллические порошки с температурой плавления 120 и 225°C соответственно.

Объектами исследований являлись штаммы бактерий *Pseudomonas fluorescens* В-22, *Pseudomonas aeruginosa* РАО1, *Pseudomonas aurantica* В-162, *Pseudomonas aeruginosa* В-7 из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ. Ранее нами была установлена способность штаммов *P. aurantica* В-162 и *P. aeruginosa* В-7 осуществлять полную деградацию симазина и прометрина соответственно [6, 7]. Штаммы *P. fluorescens* В-22 и *P. aeruginosa* РАО1 способны эпоксидировать алкены с двойной связью в конце углеводородной цепи, причем бактерии *P. fluorescens* В-22 более эффективно эпоксидируют гексен-1 и нонен-4, чем бактерии *P. aeruginosa* РАО1 [8].

Для определения активностей оксидоредуктаз (АО) и содержания цитохромов  $b_5$  и Р-450 в клетках *P. aeruginosa* В-7 суточную культуру бактерий разводили средой ММ9 с глюкозой (0,2%) или ксенобиотиком (0,05%) в качестве

единственного источника углерода и энергии и инкубировали в колбах Эрленмейера объемом 250 мл (объем среды 50 мл) на установке Environmental Shaker-incubator ES-20 «BioSan» в условиях аэрации (200 мин<sup>-1</sup>) при 30°C. Время выращивания варьировали в зависимости от субстрата и в соответствии с кривыми роста бактерий. Для измерения АО с добавленными акцепторами электронов и анализа содержания цитохромов b<sub>5</sub> и P-450 использовали культуру бактерий в экспоненциальной фазе роста. Клетки осаждали центрифугированием (6000 мин<sup>-1</sup>, 15 мин) и ресуспендировали в 100 мМ трис-НСl буферном растворе (рН 7,4) или дистиллированной воде в зависимости от цели эксперимента.

АО определяли по модифицированному нами методу [9, 10]. Разрушение клеток бактерий осуществляли с помощью ультразвукового дезинтегратора УЗДН-2Н при частоте 44 кГц в течение 90 с. Содержание цитохромов b<sub>5</sub> и P-450 определяли на спектрофотометре Specord M-40 по методу [11]. Образцы ресуспендировали в физиологическом растворе с добавлением 0,004% SDS и 0,004% Твина 20. Концентрацию белка устанавливали по методу Варбурга – Христиана [12].

Функционирование цитохром Р-450-содержащей монооксигеназной ферментной системы требует участия оксидоредуктаз НАДФН·Н<sup>+</sup>- и НАДН·Н<sup>+</sup>-зависимых электрон-транспортных цепей, цитохромов b<sub>5</sub> и P-450. С целью изучения роли НАДФН·Н<sup>+</sup>- и НАДН·Н<sup>+</sup>-зависимых электрон-транспортных цепей бактерий рода *Pseudomonas* в окислении различных по структуре субстратов были измерены АО с помощью добавленных акцепторов электронов, редокс-потенциал которых позволяет им взаимодействовать со строго определенными переносчиками. Для этого была адаптирована методика измерения активностей оксидоредуктаз в микросомах печени животных с добавленными акцепторами электронов. Принцип метода основан на определении изменения поглощения акцепторов электронов при переходе их из окисленной формы в восстановленную. Участки редокс-цепей, с которых снимаются электроны, указаны на схеме редокс-цепей переноса электронов, функционирующих при окислении органических субстратов, штриховыми стрелками (см. рисунок).

АО или скорость переноса электронов в редокс-цепях может быть измерена по скорости окисления НАДН·Н<sup>+</sup> или НАДФН·Н<sup>+</sup>.

Определение АО осуществляли в дезинтегрированных ультразвуком клетках бактерий, выращенных на синтетической среде с различными источниками углерода до середины логарифмической фазы роста как наиболее метаболически активной. Предварительно был оптимизирован режим дезинтеграции клеток данных бактерий ультразвуком, при котором НАДН·Н<sup>+</sup>- и

НАДФН·Н<sup>+</sup>:K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-редуктазные активности имеют максимальные значения. В связи с этим дезинтеграцию осуществляли при частоте 44 кГц, время дезинтеграции составило 1,5 мин (3 раза по 30 с – обработка с 30-секундными перерывами).

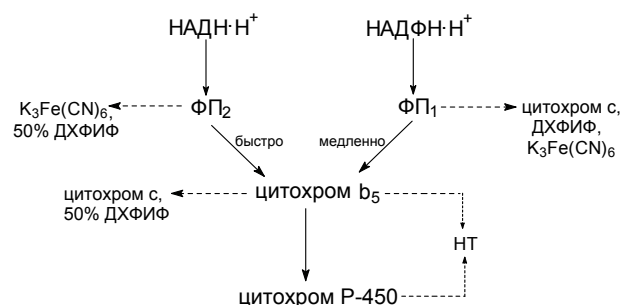


Рисунок. Схема редокс-цепей переноса электронов, функционирующих при окислении органических субстратов:

ФП<sub>1</sub> – НАДФН·Н<sup>+</sup>-цитохром Р-450-редуктаза;  
ФП<sub>2</sub> – НАДН·Н<sup>+</sup>-цитохром b<sub>5</sub>-редуктаза;  
ДХФИФ – 2,6-дихлорфенолиндифенолят натрия;  
НТ – неотетразолий синий

Для получения воспроизводимых результатов представлялось целесообразным выбрать оптимальную концентрацию белка, при которой значения оксидоредуктазных активностей практически не изменялись бы. Оптимальной концентрацией белка для обоих штаммов являются значения в пределах от 1 до 5 мг/мл, расположенные на начальных участках кривых зависимости НАДН·Н<sup>+</sup>- и НАДФН·Н<sup>+</sup>:K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-редуктазных активностей от концентрации белка, где указанные редуктазные активности мало зависят от концентрации белка [8]. Что касается концентрации белка в пробе при измерении остальных редуктазных активностей, эта величина также соответствовала значениям 1–5 мг/мл, которые были определены пропорционально количествам вносимого белка микросом печени крыс при измерении оксидоредуктазных активностей по стандартной методике. Значения активностей оксидоредуктаз представлены в табл. 1, 2.

Результаты измерения содержания цитохромов b<sub>5</sub> и P-450 в клетках бактерий рода *Pseudomonas*, осуществляющих деградацию алифатических и гетероциклических ксенобиотиков, представлены в табл. 3. В качестве биотрансформационных были выбраны процессы эпоксицирования алкенов бактериями рода *Pseudomonas*. Стереохимия образовавшихся эпоксидов описана в работе [8]. В качестве ростовых субстратов использовали глюкозу, гексан или нонан, а в качестве трансформационных – гексен-1 и нонен-4. В качестве субстратов деградации были выбраны пестициды триазинового ряда – симазин и прометрин. Регистрацию интермедиатов и продуктов биodeградации ксенобиотиков осуществляли с помощью методов ГЖХ и ВЭЖХ.

Таблица 1

**Активности оксидоредуктаз в клетках бактерий,  
осуществляющих трансформацию алкенов в эпоксиалканы**

| Донор/акцептор электронов                | Активность оксидоредуктаз, нмоль/(мин · мг белка) |        |          |         |                            |        |          |         |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------|----------|---------|----------------------------|--------|----------|---------|
|                                          | <i>P. aeruginosa</i> PAO1                         |        |          |         | <i>P. fluorescens</i> B-22 |        |          |         |
|                                          | глюкоза                                           | гексан | гексен-1 | нонен-4 | глюкоза                    | гексан | гексен-1 | нонен-4 |
| НАДН:2,6-ДХФИФ                           | 1,71                                              | 2,30   | 2,70     | 3,51    | 4,11                       | 4,94   | 7,44     | 3,77    |
| НАДФН:2,6-ДХФИФ                          | 2,21                                              | 2,94   | 3,07     | 1,68    | 1,65                       | 1,67   | 2,83     | 2,09    |
| НАДН:цитохром с                          | 1,81                                              | 1,98   | 3,15     | 0,97    | 1,66                       | 2,78   | 4,17     | 0,37    |
| НАДФН:цитохром с                         | 0,52                                              | 0,39   | 1,43     | 0,40    | 0,51                       | 0,86   | 0,84     | 0,43    |
| НАДН:K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>  | 21,47                                             | 79,90  | 83,24    | 35,48   | 50,26                      | 60,46  | 82,48    | 28,57   |
| НАДФН:K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> | 14,24                                             | 43,07  | 26,22    | 20,54   | 27,78                      | 31,30  | 56,10    | 13,76   |
| НАДН:НТ                                  | 0,35                                              | 0,35   | 0,06     | 0,11    | 0,10                       | 0,17   | 0,14     | 0,14    |
| НАДФН:НТ                                 | 0,14                                              | 0,27   | 0,21     | 0,03    | 0,23                       | 0,21   | 0,12     | 0,07    |

Таблица 2

**Активности оксидоредуктаз в клетках бактерий,  
осуществляющих деградацию сим-триазиновых ксенобиотиков**

| Донор/акцептор электронов                | Активность оксидоредуктаз, нмоль/(мин · мг белка) |           |                           |         |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------|---------------------------|---------|
|                                          | <i>P. aeruginosa</i> B-7                          |           | <i>P. aurantica</i> B-162 |         |
|                                          | глюкоза                                           | прометрин | глюкоза                   | симазин |
| НАДН:2,6-ДХФИФ                           | 1,81                                              | 3,76      | 1,62                      | 3,32    |
| НАДФН:2,6-ДХФИФ                          | 2,33                                              | 2,45      | 1,13                      | 0,54    |
| НАДН:цитохром с                          | 1,87                                              | 3,69      | 1,74                      | 3,35    |
| НАДФН:цитохром с                         | 0,61                                              | 1,92      | 0,72                      | 1,28    |
| НАДН:K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>  | 21,54                                             | 39,52     | 20,19                     | 36,87   |
| НАДФН:K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> | 15,12                                             | 22,41     | 14,62                     | 16,04   |
| НАДН:НТ                                  | 0,33                                              | 0,32      | 0,23                      | 0,37    |
| НАДФН:НТ                                 | 0,15                                              | 0,27      | 0,18                      | 0,08    |

Таблица 3

**Содержание цитохромов b<sub>5</sub> и P-450 в клетках бактерий, окисляющих ксенобиотики**

| Субстрат  | Содержание цитохромов b <sub>5</sub> и P-450, нмоль/мг белка |       |                            |       |                          |       |                           |       |
|-----------|--------------------------------------------------------------|-------|----------------------------|-------|--------------------------|-------|---------------------------|-------|
|           | <i>P. aeruginosa</i> PAO1                                    |       | <i>P. fluorescens</i> B-22 |       | <i>P. aeruginosa</i> B-7 |       | <i>P. aurantica</i> B-162 |       |
|           | b <sub>5</sub>                                               | P-450 | b <sub>5</sub>             | P-450 | b <sub>5</sub>           | P-450 | b <sub>5</sub>            | P-450 |
| Глюкоза   | 0,01                                                         | 0,03  | 0,04                       | 0,02  | 0,01                     | 0,01  | 0,01                      | 0,01  |
| Гексан    | 0,02                                                         | 0,05  | 0,12                       | 0,10  | —                        | —     | —                         | —     |
| Гексен-1  | 0,04                                                         | 0,02  | 0,18                       | 0,21  | —                        | —     | —                         | —     |
| Нонен-4   | 0,06                                                         | 0,09  | 0,05                       | 0,18  | —                        | —     | —                         | —     |
| Прометрин | —                                                            | —     | —                          | —     | 0,02                     | 0,04  | —                         | —     |
| Симазин   | —                                                            | —     | —                          | —     | —                        | —     | 0,03                      | 0,09  |

Как видно из представленных данных, замена углеводного субстрата на углеводородные приводит к увеличению содержания цитохромов b<sub>5</sub> и P-450 в клетках бактерий *P. aeruginosa* PAO1 и *P. fluorescens* B-22, причем это увеличение особенно заметно у *P. fluorescens* B-22 при эпексидировании гексена-1, а у *P. aeruginosa* PAO1 – при эпексидировании нонена-4. Кроме этого, в клетках бактерий, осуществляющих деградацию ксенобиотиков, увеличение содержания цитохромов b<sub>5</sub> и P-450 не такое значительное, как при трансформации алкенов в их эпоксипроизводные. Причем при деградации симазина клетками *P. aurantica* B-162 отмечается наиболее существенный прирост содержания цитохромов P-450 и b<sub>5</sub>. В клетках бактерий рода *Pseudomonas* независимо от того, осуществляют ли они транс-

формацию или деградацию, наблюдаются в значительной степени близкие значения активностей оксидоредуктаз. Причем отмечаются случаи более существенных изменений активностей оксидоредуктаз в пределах одного штамма, выращенного на разных субстратах, например для *P. fluorescens* B-22 НАДФН:K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-редуктазная активность при переходе от гексена-1 к нонену-4 уменьшается примерно в 4 раза.

Подобные исследования проведены авторами [5] с целью изучения субклеточной локализации ферментов начальных этапов окисления *n*-алканов дрожжами *Candida maltosa*. В результате показано, что компоненты алканмоноксигеназы – цитохром P-450, НАДФН·Н<sup>+</sup>-цитохром с-редуктаза и НАДН·Н<sup>+</sup>-цитохром с-редуктаза локализованы во фракциях легких

мембран (микросомах), но отсутствуют в мембранах митохондрий и пероксисом.

Полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными. Так, у алканокисляющих дрожжей *Candida guilliermondii*, *Candida lipolytica*, *Candida tropicalis* и *Torulopsis candida* при их росте как на гексадекане, так и на интермедиатах его окисления – гексадеканоле и пальмитате – индуцируется синтез цитохрома P-450, но при росте на гексадеканоле и пальмитате его максимальное содержание в клетках в 3–4 раза меньше, чем при росте на гексадекане. Вместе с тем в экспоненциальной фазе роста культур для всех перечисленных субстратов имела место индукция синтеза цитохрома P-450, содержание которого уменьшалось при переходе культур в стационарную фазу [2–4].

**Заключение.** Таким образом, нами установлено, что в трансформации алкенов и деградации сим-триазиновых гербицидов бактериями рода *Pseudomonas* участвует цитохром P-450-содержащая монооксигеназная ферментная система, которая состоит из четырех компонентов, функционирующих как в НАДФН·H<sup>+</sup>, так и в НАДН·H<sup>+</sup>-зависимых электрон-транспортных цепях, сопряженных с реакцией окисления органических субстратов: НАДФН·H<sup>+</sup>-цитохром P-450-редуктазы, НАДН·H<sup>+</sup>-цитохром b<sub>5</sub>-редуктазы, цитохромов b<sub>5</sub> и P-450.

Полученные результаты свидетельствуют о ключевой роли цитохром P-450-зависимой монооксигеназной ферментной системы бактерий рода *Pseudomonas* в окислении ксенобиотиков.

### Литература

1. Munro, A. W. Bacterial cytochromes P-450 / A. W. Munro, Y. C. Lindsay // Mol. Microbiol. – 1996. – Vol. 20, № 6. – P. 1115–1125.
2. Gallo, M. Participation of cytochrome P-450 in the oxidation of alkanes in *Candida tropicalis* / M. Gallo, J. C. Bertrand, E. Azoulay // FEBS Lett. – 1971. – Vol. 19, № 1. – P. 45–51.
3. Lebeault, J. M. Fatty acid hydrogen hydroxylation in yeast: role of cytochrome P-450 in *Candida tropicalis* / J. M. Lebeault, E. T. Lode, M. J. Coon // Biochim. Biophys. Acta. – 1971. – Vol. 42, № 3. – P. 413–418.
4. Индукция и активация цитохрома P-450 в дрожжах *Candida* при их выращивании на *n*-алканах / В. И. Козлов [и др.] // Цитохром P-450 и охрана внутренней среды человека: тез. докл. Всесоюз. конф., Москва, 12–18 авг. 1985 г. / Акад. наук СССР. – Москва, 1985. – С. 89–90.
5. Краузова, В. И. Исследование субклеточного распределения ферментов начальных этапов окисления *n*-алканов в клетках дрожжей *Candida maltosa* / В. И. Краузова, А. А. Шарышев // Биохимия. – 1987. – Т. 52, № 4. – С. 599–606.
6. Механизм деградации симазина бактериями рода *Pseudomonas* / О. С. Игнатовец [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2006. – Т. 51, № 2. – С. 61–64.
7. Игнатовец, О. С. Механизм деградации симазина бактериями рода *Pseudomonas* / О. С. Игнатовец, В. Н. Леонтьев // Докл. НАН Беларуси. – 2008. – Т. 52, № 3. – С. 81–85.
8. Ахрамович, Т. И. Получение оптически активных эпоксидных соединений с применением ферментных систем микроорганизмов: автореф. дис. ...канд. биол. наук: 03.00.23; 03.00.07 / Т. И. Ахрамович; Белорус. гос. техн. ун-т. – Минск, 2002. – 22 с.
9. Dallner, G. Studies on the structural and enzymic organisation of the membraneous elements of liver microsomes / G. Dallner // Acta Pathol. Microbiol. Scand. – 1963. – Vol. 166. – P. 94.
10. Roering, D. L. Microsomal electron transport: tetrazolium reduction by rat liver microsomal NADPH-cytochrome c reductase / D. L. Roering, L. Mascaro, S. D. Aust // Arch. Biochem. – 1972. – Vol. 153. – P. 475–479.
11. Omura, T. The carbon monooxide binding pigment of liver microsomes. II. Solubilization, purification and properties / T. Omura, R. Sato // J. Biol. Chem. – 1964. – Vol. 239, № 7. – P. 2379–2385.
12. Warburg, O. Isolation and crystallization of enolase / O. Warburg, W. Christian // Biochem. Z. – 1942. – Vol. 310. – P. 384–421.

Д. В. Галиновский, мл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси; В. Н. Леонтьев, доцент;  
Т. В. Никитинская, аспирант ИГиЦ НАН Беларуси; А. П. Райский, мл. науч. сотрудник;  
Л. В. Хотылева, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;  
В. В. Титок, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси

### МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСИНТАЗ, ЭКСПРЕССИРУЮЩИХСЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНАХ РАСТЕНИЙ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

Phylogenetic analysis of 56 HVRII *CesA* genes showed that HVRII gene region of cellulose synthase was a class-specific region. We have used the approaches, developed by X. Liang and C. P. Joshi, with some modifications for analysing *CesA* genes in fiber flax, cultivar Blakit (Belarus). We used stems of fiber flax in rapid growth phase as a plant material. We amplified fragment of HVRII about 600 b.p. on cDNA matrix, which we synthesized on RNA from fiber flax. Afterwards we cloned the fragment into the plasmid vector in *E. coli*. 113 strains, which carried a required insertion, were selected for sequencing. Of these 113 variants we have sequenced some plasmids which showed 80% of homology to the HVRII of *CesA1* gene *Populus tremula* × *Populus tremuloides* (gb[AY573571.1]) and 67% homology to the HVRII of *CesA4* gene *Arabidopsis thaliana* (NM123770.3). Thus, one may speak of the possibility to use this approach to fiber flax plants.

**Введение.** Целлюлозосинтазы являются ферментами, участвующими в биогенезе клеточной стенки растительных волокон. Объединенные в целлюлозосинтезирующую «розетку» по 36 полипептидов, они синтезируют микрофибриллы целлюлозы, состоящей из 36 глюкановых цепей. В итоге получается, что один полипептид синтезируют одну глюкановую цепочку, хотя ферментативной активностью обладает только ферментативный комплекс, связанный с клеточной мембраной.

Особенностью развития растительных клеток является появление вторичной клеточной стенки, которая существенно отличается по структурным и механическим свойствам от первичной. Структурные различия клеточных стенок связаны и со структурными различиями полимеров, входящих в состав первичной и вторичной клеточных стенок. Указывается на различие в степени полимеризации целлюлозы, входящей в состав первичной и вторичной клеточной стенки [1], а также на особенности пространственной ориентации целлюлозных микрофибрилл в структурах клеточной стенки. Это явление коррелирует с данными молекулярно-генетических исследований, в которых четко показаны две группы генов ферментов целлюлозосинтаз, специфически экспрессирующихся при биогенезе первичной или вторичной клеточной стенки [2]. На генном уровне различия связаны с экспрессией разных генов целлюлозосинтаз (*CesA*-генов), продукты которых формируют различные «розетки». Поэтому от того, какие именно целлюлозосинтазы вовлечены в процесс биогенеза клеточной стенки, зависят и физико-химические свойства полимера и качество технического волокна, которое напрямую связано с удлинением лубяных клеток и динамикой утолщения вторичной клеточной стенки у этих клеток.

На рис. 1 представлена микрофотография поперечного среза стебля льна-долгунца, на которой хорошо видны клетки луба.

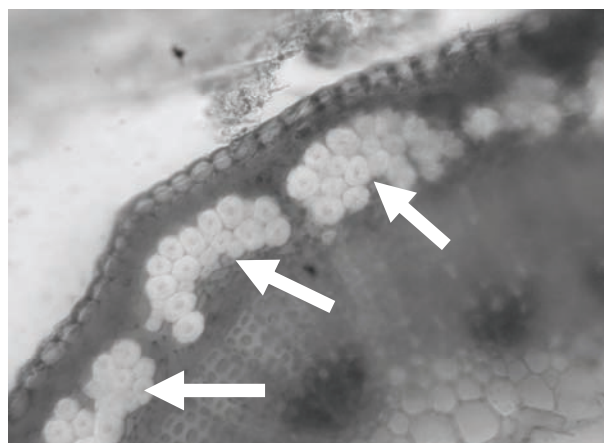


Рис. 1. Поперечный срез стебля льна-долгунца (сорт Блакит, Беларусь).  
Стрелками обозначены пучки клеток лубяных волокон

Морфолого-анатомические особенности данных клеток заключаются в гипертрофированном развитии вторичной клеточной стенки. Хорошо видно, что клеточная стенка составляет основную часть клетки, только маленький просвет внутри массивной оболочки занимает собственно содержимое клетки. Такая структурная организация связана с функциональной ориентацией клеток луба на синтез компонентов клеточной стенки, в том числе и целлюлозы. На наш взгляд, такой массивный синтез целлюлозы может обеспечиваться двумя вариантами:

- 1) благодаря гиперактивности неспецифических целлюлозосинтаз;
- 2) за счет экспрессии специфических целлюлозосинтаз, обеспечивающих сборку специфических для луба «розеток».



Косвенно в пользу второго варианта говорит то, что целлюлозосинтазы составляют обширное мультигенное семейство. У арабидопсиса, например, обнаружено 10 различных целлюлозосинтаз, а у растений, которые ориентированы на синтез целлюлозы, например древесные растения, их количество еще больше (у тополя, например, 17). Также в пользу специфических целлюлозосинтаз луба говорят литературные данные, обобщенные, например, в [3], о том, что целлюлозосинтазы дифференцированно экспрессируются в тканях, выполняющих разную функцию.

Мы в своей работе исходили из гипотезы о том, что существуют *CesA*-гены, которые специфически экспрессируются в клетках лубяных волокон, что и обуславливает их структурные особенности.

Поэтому цель настоящей работы заключалась в идентификации *CesA*-генов, экспрессирующихся в стеблях растений льна-долгунца и обеспечивающих формирование вторичной клеточной стенки лубяных волокон.

**Материалы и методы.** В качестве растительного материала отбирали стебли растений льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L., сорт Блакит, Беларусь) на стадии быстрого роста. Общую растительную РНК выделяли по методике с использованием тризола. Синтез кДНК осуществляли с помощью набора «RevertAid H Minus First Stand cDNA Synthesis Kit» фирмы Fermentas (Литва). Для амплификации HVRII-региона использовали праймеры, предложенные в [4]. Полимеразную цепную реакцию (ПЦР) проводили при следующих условиях: после 4 мин при 95°C выполняли 30 циклов – 60 с при 94°C, 90 с при 41°C и 120 с при 72°C, затем финальную элонгацию – 10 мин при 72°C.

Амплифицированные фрагменты клонировали в плазмидный вектор pTZ57R в бактерии *E. coli* XL1-Blue с использованием «InsTAclone™ PCR Cloning Kit» фирмы Fermentas (Литва). Проверку на наличие необходимой вставки осуществляли с помощью ПЦР со стандартными праймерами к полилинкеру данной плазмиды при следующих условиях: после 4 мин при 95°C выполняли 25 циклов – 60 с при 94°C, 60 с при 51°C и 60 с при 72°C, финальную стадию – 10 мин при 72°C.

Последующее разделение продуктов ПЦР-реакции осуществляли при помощи электрофореза. В работе использовали метод горизонтального электрофореза в 1%-ном агарозном геле с использованием ТАЕ-буфера.

Секвенирующие реакции проводили с применением «Big Dye™ Terminator v.3.1 Cycle Sequencing Kit» (Applied Biosystems). Очистку продуктов реакции осуществляли путем переосаждения с 96%-ным этанолом и ЭДТА, согласно рекомендациям фирмы-изготовителя. Секвенирующий

электрофорез проводили на «ABI Prism™ 310 Genetic Analyzer» (Applied Biosystems).

Сопоставление полученных нами последовательностей с данными, содержащимися в базах данных, осуществляли при помощи программы Nucleotide blast с использованием алгоритма Discontiguous megablas.

**Результаты и их обсуждение.** Для того чтобы идентифицировать *CesA*-гены, мы использовали известные особенности структуры CESA-белков, входящих в полигенное семейство целлюлозосинтаз (рис. 2).

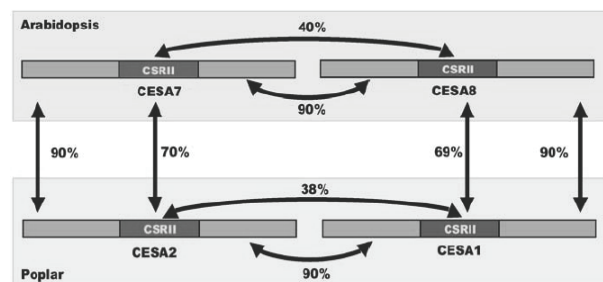


Рис. 2. Схематическое изображение CSRII (HVRII)-области у CESA-белков высших растений [5]

Эта особенность заключается в наличии классоспецифической гипервариабельной области (HVRII-области), фланкированной консервативными доменами (рис. 2). HVRII-область вариабельна у CESA, относящихся к разным классам ферментов, даже если это белки в пределах одного протеома, но в то же время эта область обнаруживает высокую степень сходства при сравнении CESA, относящихся к одному классу ферментов, даже если эти белки были исследованы у разных видов растений (рис. 2). Используя пример, приведенный на рис. 2, к одному классу целлюлозосинтаз мы отнесем CESA7 арабидопсиса и CESA2 тополя, а также CESA8 арабидопсиса и CESA1 тополя.

Особенности структуры указанных белков обуславливаются нуклеотидной последовательностью генов, в строении которых тоже можно выделить HVRII-области. Мы полагаем, что сравнение полученных нуклеотидных последовательностей HVRII-областей генов целлюлозосинтаз, которые экспрессируются в стебле растений льна-долгунца, с таковыми арабидопсиса позволяет идентифицировать целлюлозосинтазы из стебля льна-долгунца. Поэтому ключевым моментом для идентификации *CesA*-генов в данной работе является получение нуклеотидных последовательностей HVRII-областей генов целлюлозосинтаз. В своих экспериментах мы руководствовались схемой, приведенной на рис. 3. Из растительного материала мы выделяли общую РНК, затем с помощью ОТ-ПЦР и праймеров к консервативным доменам, фланкирующим HVRII-область, синтезировали кДНК.

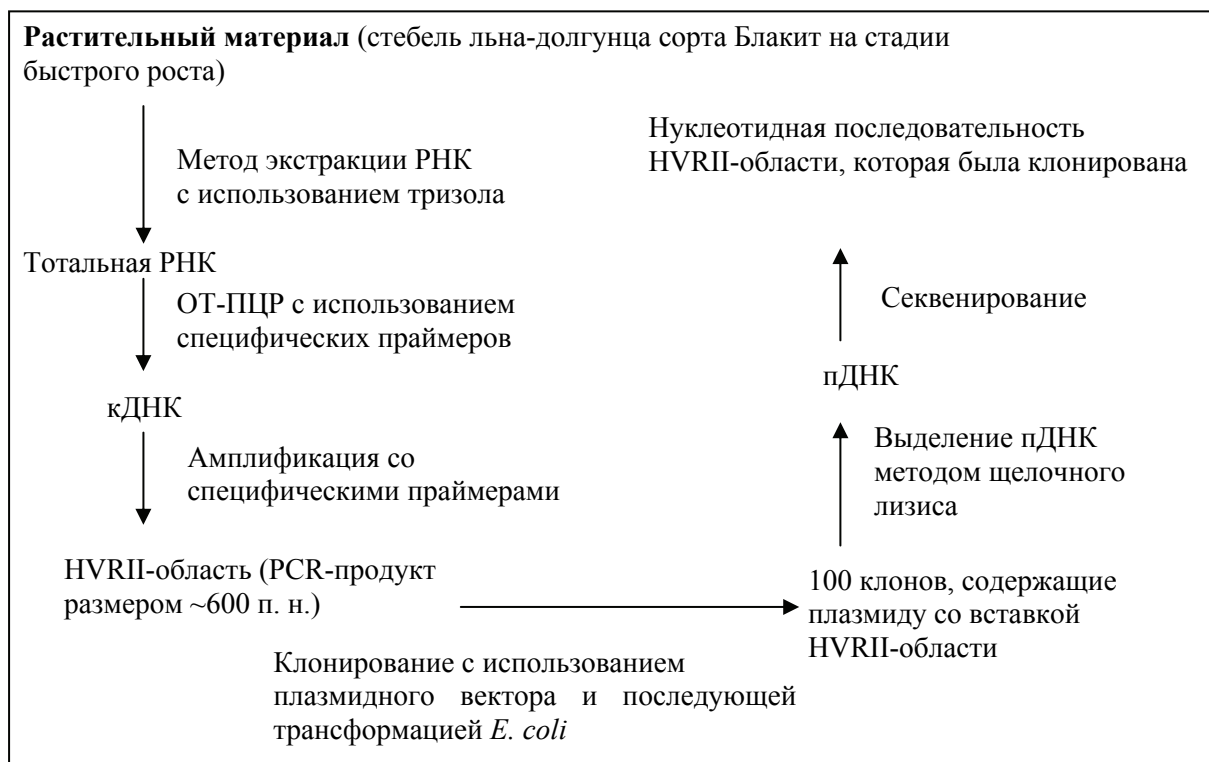


Рис. 3. Общая схема эксперимента

Используя в качестве матрицы полученную кДНК, амплифицировали HVRП-область и получили ПЦР-продукт размером ~600 пар нуклеотидов (п. н.) (рис. 4). Однако чтобы достигнуть такого результата, нам пришлось снизить температуру отжига по сравнению с предложенной в [4]. После проведения ПЦР-реакции полученный фрагмент переосаждали холодным этанолом.

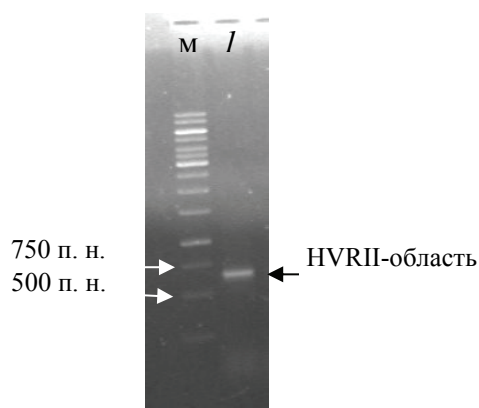


Рис. 4. Электрофореграмма, демонстрирующая фрагмент HVRП-области, полученный в результате ОТ-ПЦР:  
м – маркерные фрагменты (GeneRuler 1kb DNA Lader, Fermentas);  
I – HVRП-область целлюлозосинтаз из стебля льна-долгунца

Полученный нами ПЦР-продукт содержал «смесь» из всех HVRП-областей целлюлозосинтаз, которые экспрессировались в стебле

в тот момент, когда мы срезали растение. Мы не могли секвенировать амплифицированный фрагмент на этой стадии, а нам необходимо было разделить «смесь» до «индивидуальных» продуктов. Поэтому следующим шагом мы клонировали ПЦР-продукт в плазмидный вектор с последующей трансформацией.

В процессе клонирования лигирование вектора и вставки осуществляется в эквимольных количествах, а при трансформации считают, что в одну бактериальную клетку попадает одна химерная плаزمид. В итоге каждая бактериальная колония, которая является потомком одной клетки, несет плазмиду с «индивидуальной» HVRП-областью. И на этой стадии выделенные плазмиды можно использовать в качестве матрицы для проведения секвенирующих реакций. После трансформации мы отобрали 113 клонов, которые несли вставку в плазмидный вектор. Одна из электрофореграмм с результатами ПЦР представлена на рис. 5.

На рис. 5 видно, что размеры ПЦР-фрагментов отличаются в достаточно широких пределах: № 2, 6, 14 имели очень легкие фрагменты, а № 5 был, наоборот, тяжелее обычного. Из общего количества 113 отобранных клонов 98 имели вставку размером 600–650 п. н., 12 – 350–150 п. н. и 3 клон несли плазмиду со вставкой размером ~800 п. н.

Последующее определение нуклеотидной последовательности клонированных фрагментов позволило установить, что наиболее «типичная» вставка, содержащаяся в полученной работе плазмиде pBS58, составляет 611 нуклеотидов



идентичны друг другу. При их сравнении с фрагментами, имеющимися в базах данных, наибольшую идентичность (80%) обнаружили с целлюлозосинтазой (*CesA1*) *Populus tremula* × *Populus tremuloides* (gb[AY573571.1]), в то время как при сравнении полученных последовательностей с сиквенсом *Arabidopsis thaliana* наибольшую идентичность (67%) обнаружили с *CesA4* (NM123770.3).

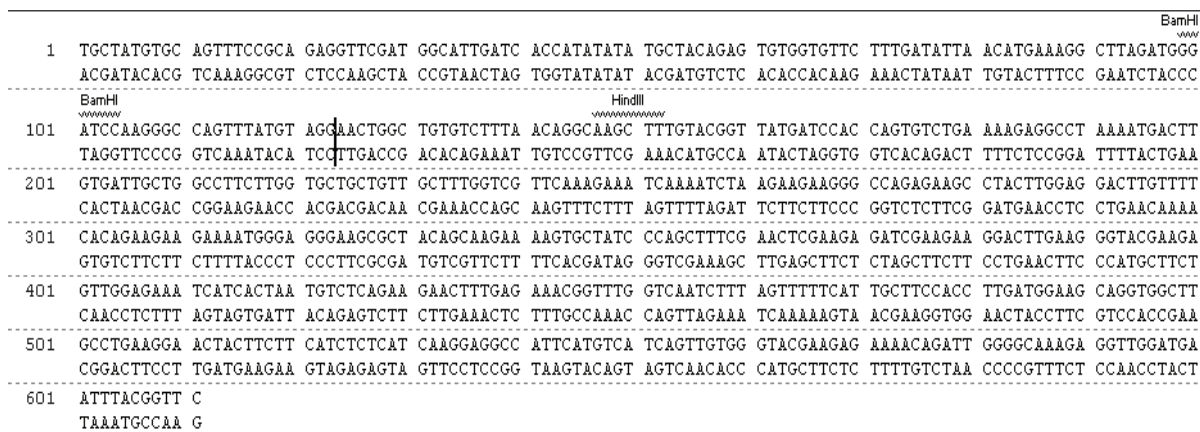
|       |                          |     |     |
|-------|--------------------------|-----|-----|
|       | 509                      | 520 | 530 |
| pBS58 | GAAGTACTTCTTCATCTCTCATCA |     |     |
| pBS55 | GAAGCAGGTC-----TCTCATCA  |     |     |

Нужно отметить, что из-за особенностей строения полилинкера плазмиды pTZ57R размер ПЦР-фрагмента увеличивается на 153 нуклеотида:

нк – негативный контроль;  
пв – контрольная плазмида со вставкой ~1 т. п. н.;  
пбв – контрольная плазмида,  
не содержащая вставки в полилинкер;  
1–15 – фрагменты, полученные  
при проверке трансформантов

Эти изменения затрагивают пять нуклеотидных триплетов, что в зависимости от положения рамки считывания может приводить к изменению до пяти аминокислотных остатков в продуктах данных генов. Благодаря тому, что делеция в шесть нуклеотидов соответствует двум триплетам (рис. 7), не происходит сдвига рамки считывания и изменения в первичной структуре продуктов указанных генов носят локальный характер. В зависимости от первоначального шага рамки считывания принципиально возможно три варианта (здесь рассматривается только одно направление трансляции, которое наиболее вероятно) изменения первичной структуры полипептида:

- 1) Glu – Leu – Leu – Leu – His – Leu – Ser – (pBS58)  
Glu – Ala – Glu – Leu – Ser – (pBS55);
- 2) Asn – Tyr – Phe – Phe – Ile – Ser – (pBS58)  
Lys – Gln – Val – Ser – (pBS55);
- 3) Thr – Thr – Ser – Ser – Ser – Leu – (pBS58)  
Ser – Arg – Ser – Leu – (pBS55).



181

Конечно, сложно рассматривать изменения в какой-то части белка в отрыве от общей структуры молекулы, но мы можем сказать, что эти изменения затрагивают как минимум четыре аминокислоты, причем наиболее существенные изменения касаются второго варианта. Здесь происходит потеря двух гидрофобных аминокислот (фенилаланин и изолейцин) и значимое изменение трех предшествующих триплетов, причем в одном случае гидрофобная аминокислота аспарагин меняется на гидрофильный лизин. Согласно данным, полученным с помощью программы Blastx, наиболее вероятное положение рамки считывания соответствует третьему из приведенных здесь вариантов. В этом случае происходит связанная с делецией потеря двух серинов и замена двух треонинов – первого на серин, а второго на аргинин.

**Заключение.** При сравнении фрагментов HVRII-области, амплифицированных на РНК, выделенной из стебля льна-долгунца, наибольшая идентичность (80%) была обнаружена с целлюлозосинтазой (*CesA1*) *Populus tremula* × *Populus tremuloides* (gb[AY573571.1]). При сравнении полученных нами последовательностей с генами целлюлозосинтаз *Arabidopsis thaliana* наибольшую идентичность (67%) показала HVRII-область гена *CesA4* (NM123770.3). Полученные данные позволяют нам констатировать наличие экспрессии целлюлозосинтаз этого класса *CesA4* в стебле льна-долгунца на стадии быстрого роста. Однако из-за недостатка накопленного эмпирического материала мы не можем делать выводы о специфичности *CesA*-генов в лубяных волокнах. Но все же получен-

ные результаты свидетельствуют о перспективности использования анализа гипервариабельных классоспецифических областей *CesA*-генов для льна-долгунца. В будущем мы планируем продолжить работу по секвенированию клонированных HVRII-фрагментов для поиска и изучения целлюлозосинтаз, специфично экспрессирующихся в стебле льна-долгунца. В перспективе данный подход может быть применен для других сортов льна-долгунца и представителей других подвидов льна для молекулярно-генетической идентификации факторов, определяющих качество формирующегося льноволокна.

### Литература

1. Cellulose synthesis: a complex complex / M. Mutwil [et al.] // Current Opinion in Plant Biology. – 2008. – Vol. 11. – P. 252–257.
2. Plant cell wall polysaccharide biosynthesis: real progress in the identification of participating genes / A. B. Rachel [et al.] // Planta. – 2005. – Vol. 221. – P. 309–312.
3. Kanwarpal, S. D. Building the wall: genes and enzyme complexes for polysaccharide synthases / S. D. Kanwarpal // Current Opinion in Plant Biology. – 2001. – Vol. 2. – P. 488–493.
4. Liang, X. Molecular cloning of ten distinct hypervariable regions from the cellulose synthase gene superfamily in aspen trees / X. Liang, C. P. Joshi // Tree Physiology. – 2004. – Vol. 24. – P. 543–550.
5. Ranik, M. Six new cellulose synthase genes from *Eucalyptus* are associated with primary and secondary cell wall biosynthesis / M. Ranik // Tree Physiology. – 2006. – Vol. 26. – P. 545–556.

Н. А. Коваленко, доцент; Г. Н. Супиченко, ассистент; В. Н. Леонтьев, доцент;  
А. Г. Шутова, ст. науч. сотрудник ЦБС НАН Беларуси; О. К. Ключник, студентка

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНОГО МАСЛА *CORIANDRUM SATIVUM* L.

The essential oil of *Coriandrum sativum* L. grown in Republic of Belarus was analyzed by means of GLC. Twenty-five constituents were identified, represented 99,42%. Linalool, limonene,  $\alpha$ -pinene, camphor,  $\gamma$ -terpinene, myrcene,  $\alpha$ -terpineol, geraniol, geranylacetate were found as the major components. The enantiomeric distribution of  $\alpha$ -pinene, limonene and linalool in essential oil were directly determined by GLC using chiral Cyclosil B column. An enantiomeric excess of 1R(+)- $\alpha$ -pinene and 3R(+)-linalool is characteristic for the *Coriandrum sativum* L. essential oil. The enantiomers of limonene were presented in equal concentrations.

**Введение.** Эфирное масло кориандра посевного *Coriandrum sativum* L. обладает рядом полезных свойств: оказывает антидепрессивное, антистрессовое, антисептическое и отхаркивающее действие, оптимизирует пищеварительные процессы, способствует растворению камней в почках и мочевом пузыре, обладает рассасывающим действием при синяках, опухолках и гематомах [1]. Биологическая активность кориандрового масла определяется совокупным действием главных компонентов и соединений, присутствующих в микроколичествах. Анализ литературных данных [2] показывает, что компонентный состав эфирного масла кориандра посевного достаточно изучен. Вместе с тем известно [3], что качественный и количественный состав эфирных масел зависит от многих факторов, таких как различие в хемотипах и условиях произрастания растений, технологии производства и хранения растительного сырья и т. п. Поэтому установление компонентного состава эфирного масла кориандра посевного, выращенного в условиях Республики Беларусь, является актуальной задачей.

Важную роль в проявлении лечебных свойств эфирных масел играет оптическая активность входящих в их состав веществ, поскольку оптические изомеры одного и того же соединения могут оказывать различное действие на организм [4]. В литературе имеются немногочисленные сведения об энантиомерном составе эфирного масла кориандра посевного, произведенного из растительного сырья районов жаркого климата. Данные об энантиомерном составе эфирного масла *Coriandrum sativum* L., произрастающего в условиях Республики Беларусь, отсутствуют.

Цель настоящей работы – установление компонентного состава, идентификация и определение энантиомеров  $\alpha$ -пинена, лимонена и линалоола в эфирном масле *Coriandrum sativum* L., выращенного в условиях Республики Беларусь.

**Основная часть.** Образцы эфирного масла кориандра посевного получали методом перегонки с водяным паром. Растения *Coriandrum*

*sativum* L. были выращены на интродукционном участке Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Все растения находились в средневозрастном генеративном состоянии онтогенеза (3–5 годы жизни). Образцы плодов кориандра были собраны в 2002–2008 гг.

ГЖХ-анализ образцов эфирного масла выполнен на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянных капиллярных колонок НР-5 и Cyclosil B.

Для установления компонентного состава эфирного масла применяли капиллярную колонку НР-5 длиной 30 м при линейном градиенте температуры от 50 до 200°C со скоростью 3°C/мин.

Качественный анализ проводили сравнением рассчитанных обобщенных индексов удерживания (ОИУ) с литературными данными [5].

Для хроматографического разделения энантиомеров использовали стеклянную капиллярную колонку Cyclosil B длиной 30 м при линейном градиенте температуры от 70 до 200°C со скоростью 2°C/мин в токе газа-носителя азота. Временем удерживания несорбирующегося газа считали время выхода пика метана.

Идентификацию энантиомеров основных компонентов эфирного масла проводили сравнением времен удерживания стандартных веществ со временами удерживания компонентов пробы. Содержание компонентов вычисляли по площадям газохроматографических пиков без использования поправочных коэффициентов.

Типичная хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. после разделения на неполярной колонке НР-5 представлена на рис. 1.

В исследованном эфирном масле зарегистрировано более 40 компонентов, из них идентифицировано 25 соединений [5]. Результаты идентификации приведены в табл. 1.

Основными компонентами являются  $\alpha$ -пинен (7–8%), мирцен (1–2%), лимонен (3–5%),  $\gamma$ -терпинен (7–8%), линалоол (65–68%), камфора (4–5%),  $\alpha$ -терпинеол (0,5–1,0%), гераниол (0,5–1,0%), геранилацетат (1–2%).

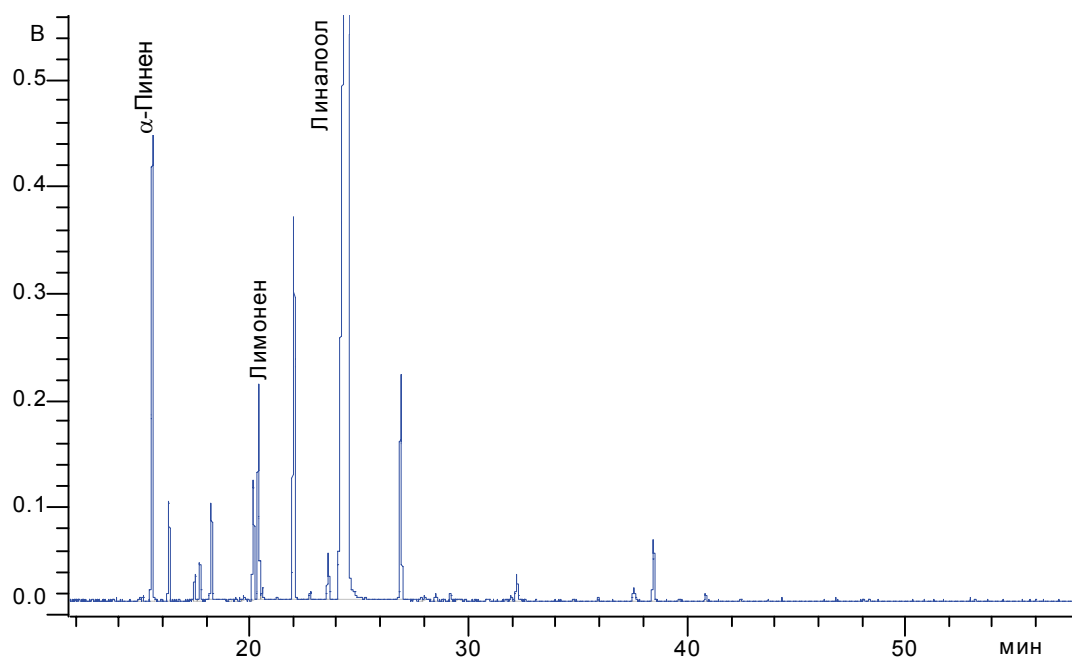


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. на колонке НР-5

По требованиям международных стандартов [6] в состав эфирного масла *Coriandrum sativum* L. должны входить следующие основные компоненты:  $\alpha$ -пинен (3–7%), мирцен (0,5–1,5%), лимонен (2–5%),  $\gamma$ -терпинен (2–7%), линалоол (65–78%), камфора (4–6%),  $\alpha$ -терпинеол (0,5–1,5%), гераниол (0,5–3,0%), геранилацетат (1,0–3,5%).

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла *Coriandrum sativum* L.

| Соединение                     | ОИУ    | Содержание, мас. % |
|--------------------------------|--------|--------------------|
| $\alpha$ -Туйен                | 931,8  | 0,07               |
| $\alpha$ -Пинен                | 940,6  | 7,24               |
| Камфен                         | 955,9  | 1,47               |
| Сабинен                        | 979,8  | 0,39               |
| $\beta$ -Пинен                 | 984,5  | 0,56               |
| Мирцен                         | 995,0  | 1,41               |
| $\alpha$ -Фелландрен           | 1011,0 | 0,03               |
| $\alpha$ -Терпинен             | 1023,4 | 0,09               |
| <i>n</i> -Цимен                | 1031,9 | 1,98               |
| Лимонен                        | 1036,4 | 3,66               |
| 1,8-Цинеол                     | 1039,7 | 0,24               |
| <i>транс</i> - $\beta$ -Оцимен | 1052,8 | 0,04               |
| $\gamma$ -Терпинен             | 1067,2 | 7,15               |
| <i>цис</i> -Сабинен-гидрат     | 1081,3 | 0,14               |
| $\gamma$ -Терпинолен           | 1096,9 | 0,84               |
| Линалоол                       | 1107,5 | 67,66              |
| Камфора                        | 1155,3 | 4,16               |
| Терпинен-4-ол                  | 1176,4 | 0,07               |
| Борнеол                        | 1179,7 | 0,08               |
| Пинокамфон                     | 1186,5 | 0,12               |
| $\alpha$ -Терпинеол            | 1202,3 | 0,13               |
| Линалилацетат                  | 1256,7 | 0,10               |
| Гераниол                       | 1261,7 | 0,56               |
| Геранилацетат                  | 1388,6 | 1,11               |
| $\beta$ -Кариофиллен           | 1437,6 | 0,12               |

Сравнение полученных нами результатов с данными [6] показывает, что количественные характеристики всех компонентов исследуемого образца укладываются в интервалы требуемых концентраций, т. е. эфирное масло кориандра из коллекции ЦБС соответствует международным стандартам.

Известно, что некоторые компоненты эфирных масел проявляют различную оптическую активность [3, 4]. К таким соединениям относятся энантиомеры  $\alpha$ -пинена, лимонена, линалоола, присутствующих в достаточно больших количествах в эфирном масле *Coriandrum sativum* L. Анализ отечественных и зарубежных публикаций показал, что в литературе отсутствуют сведения об индексах удерживания оптически активных изомеров, входящих в состав эфирных масел. Имеющиеся немногочисленные публикации содержат данные о временах удерживания энантиомеров на хроматографических колонках различной природы и не позволяют сделать однозначный вывод о принадлежности того или иного пика к конкретному оптическому изомеру [4, 7–9].

В этой связи с целью установления энантиомерного состава эфирных масел было проведено хроматографическое разделение смеси стандартных соединений энантиомеров  $\alpha$ -пинена, лимонена, линалоола (рис. 2).

Из данных рис. 2 видно, что для каждого соединения характерен свой порядок выхода пиков энантиомеров. Так, в случае  $\alpha$ -пинена первыми выходят левовращающие формы, в то время как для линалоола наблюдается обратный порядок выхода изомеров.

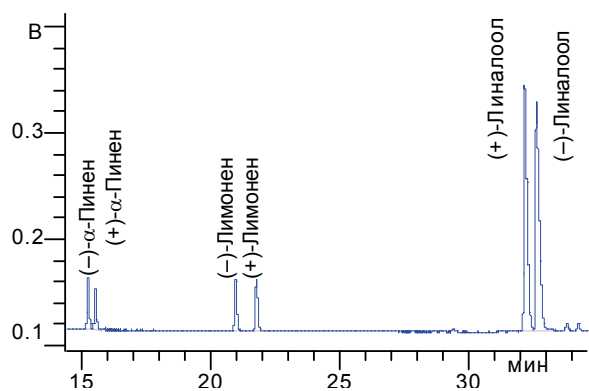


Рис. 2. Хроматограмма смеси стандартных энантиомеров

Типичная хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. после разделения на хиральной колонке Cyclosil B представлена на рис. 3. На основании хроматографического разделения эфирного масла кориандра на хиральной колонке установлено количественное содержание α-пинена, лимонена и линалоола в исследуемом образце. Данные анализа хроматограмм представлены в табл. 2.

Из приведенных данных (табл. 2 и рис. 3) видно, что главным компонентом исследуемого об-

разца является линалоол. Суммарное содержание правовращающих (+) и левовращающих (–) форм линалоола составляет ~67 мас. %, что свидетельствует о достаточной сходимости результатов, полученных на неполярной и хиральной колонках.

Установлено существенное преобладание правовращающих форм линалоола (~88–90%) по сравнению с левовращающими формами (~10–12%).

В исследованном образце отмечено достаточно высокое содержание энантиомеров α-пинена. Их суммарная концентрация составляет ~7 мас. %. Существенным является тот факт, что практически весь α-пинен присутствует в форме правовращающего изомера (~90%).

Содержание лимонена в эфирном масле кориандра по данным энантиомерного анализа достигает ~7 мас. %, причем правовращающие и левовращающие формы представлены практически в равных количествах (табл. 2).

Известно [1, 3, 10], что при длительном хранении эфирных масел резко уменьшается содержание монотерпеновых углеводородов за счет протекания процессов окислительной деструкции и полимеризации ненасыщенных соединений. К таким ненасыщенным соединениям относятся α-пинен, лимонен и линалоол.

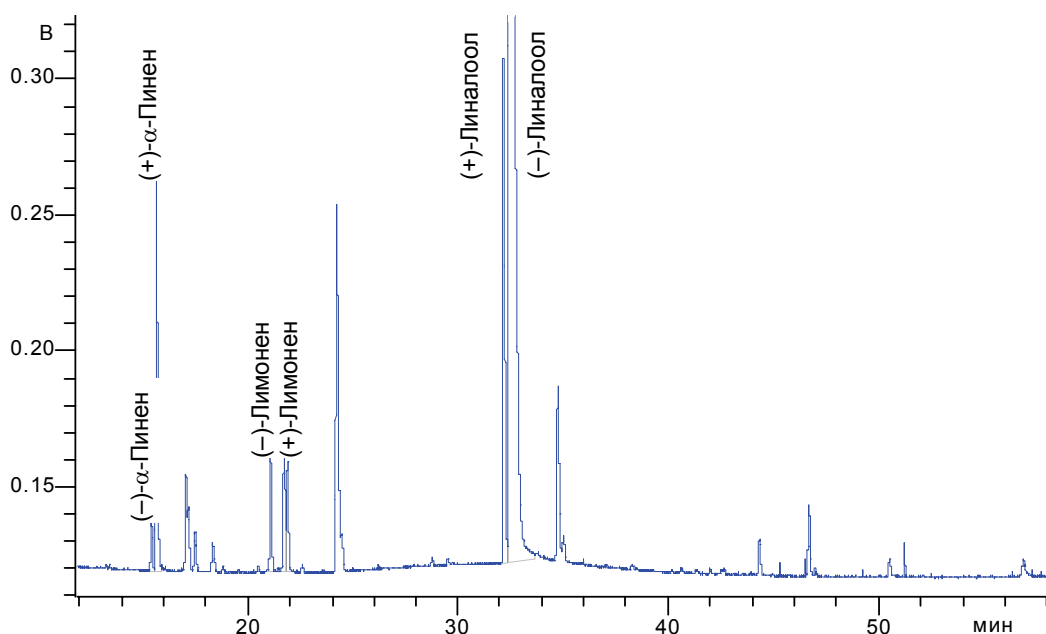


Рис. 3. Хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. на колонке Cyclosil B

Таблица 2

Содержание энантиомеров в эфирном масле *Coriandrum sativum* L.

| Энантиомер     | Содержание в масле, мас. % | Энантиомерный состав, % | Энантиомерный избыток, % |
|----------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1S(–)-α-пинен  | 0,71                       | 10,1                    | 79,8 (+)                 |
| 1R(+)-α-пинен  | 6,37                       | 89,9                    |                          |
| 4S(–)-лимонен  | 1,74                       | 49,4                    | 2,2 (+)                  |
| 4R(+)-лимонен  | 1,78                       | 50,6                    |                          |
| 3S(–)-линалоол | 8,54                       | 12,7                    | 74,6 (+)                 |
| 3R(+)-линалоол | 58,80                      | 87,3                    |                          |

Для установления влияния сроков хранения на компонентный состав эфирного масла кориандра из коллекции ЦБС было проведено хроматографическое разделение на неполярной колонке НР-5. Анализ хроматограмм показывает, что после хранения образца в течение 1 года резко снижается количество монотерпеновых углеводов (рис. 4 и табл. 3). Так, количество  $\alpha$ -пинена сократилось в 1,6–1,8 раза. При увеличении срока хранения кориандрового масла до 4 лет содержание  $\alpha$ -пинена уменьшилось практически в 3,5 раза по сравнению со свежеприготовленным образцом.

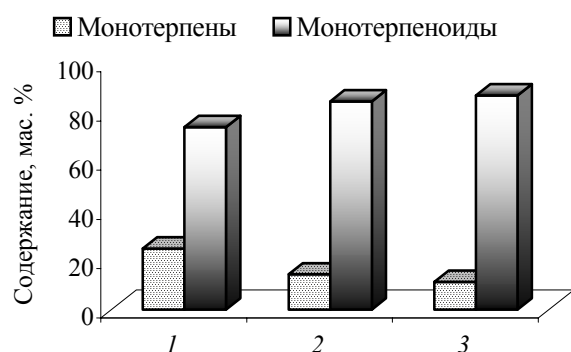


Рис. 4. Распределение основных компонентов эфирного масла *Coriandrum sativum* L.

при хранении в течение 1 года:  
1 – образец свежеприготовленный;  
2 – образец после хранения в холодильнике;  
3 – образец после хранения при комнатной температуре

Таблица 3

**Влияние хранения эфирного масла  
*Coriandrum sativum* L.  
на его компонентный состав**

| Соединение          | Содержание в образце, мас. % |                   |
|---------------------|------------------------------|-------------------|
|                     | свежеприготовленный          | хранившийся 1 год |
| $\alpha$ -Пинен     | 7,20                         | 0,93              |
| Мирцен              | 1,40                         | 0,75              |
| Лимонен             | 3,67                         | 0,22              |
| $\gamma$ -Терпинен  | 7,15                         | 3,54              |
| Линалоол            | 67,66                        | 74,23             |
| Камфора             | 4,16                         | 5,28              |
| $\alpha$ -Терпинеол | 0,13                         | 0,21              |
| Гераниол            | 0,56                         | 0,95              |
| Геранилацетат       | 1,11                         | 2,11              |

Аналогичная зависимость содержания от сроков хранения наблюдается для лимонена. Его концентрация снижается в 1,7 раза после хранения образца в течение 1 года и в 2,2 раза после хранения на протяжении 4 лет.

Поскольку интенсивность окислительных процессов усиливается с увеличением сроков хранения, вполне логично предположить

некоторое повышение содержания линалоола в образцах эфирного масла кориандра после длительного хранения. Действительно, по нашим данным (колонка НР-5) концентрация линалоола растет от ~67 мас. % в свежеприготовленном образце до 77 мас. % в образце после хранения в течение 1 года. Небольшое снижение концентрации (на ~1 мас. %) после хранения на протяжении 4 лет может быть вызвано дальнейшими окислительными процессами, протекающими в масле с участием линалоола.

Для установления энантиомерного состава образцов эфирного масла *Coriandrum sativum* L. после различных сроков хранения были записаны хроматограммы на хиральной колонке. На рис. 5 представлены данные о распределении энантиомеров  $\alpha$ -пинена в зависимости от сроков хранения эфирного масла кориандра.

Из приведенных данных видно, что в процессе хранения существенно снижается суммарное содержание энантиомеров  $\alpha$ -пинена, однако характер распределения правовращающих и левовращающих форм в процессе хранения не изменяется. Во всех исследованных образцах преобладают правовращающие изомеры. Их энантиомерный избыток составляет ~90%.

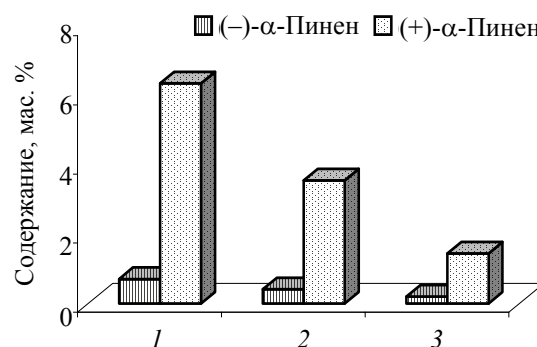


Рис. 5. Распределение энантиомеров  $\alpha$ -пинена при хранении эфирного масла *Coriandrum sativum* L.:

1 – образец свежеприготовленный;  
2 – образец после хранения в течение 1 года;  
3 – образец после хранения на протяжении 4 лет

Анализ хроматографических данных по распределению энантиомеров лимонена показывает, что соотношение правовращающих и левовращающих форм не изменяется в процессе длительного хранения эфирного масла кориандра. Независимо от сроков хранения 1R(+)- и 1S(-)-формы лимонена представлены в равных долях.

На рис. 6 приведены данные по распределению энантиомеров линалоола в эфирном масле кориандра при различных сроках хранения. Характер распределения энантиомеров линалоола аналогичен описанному выше для оптических изомеров  $\alpha$ -пинена.



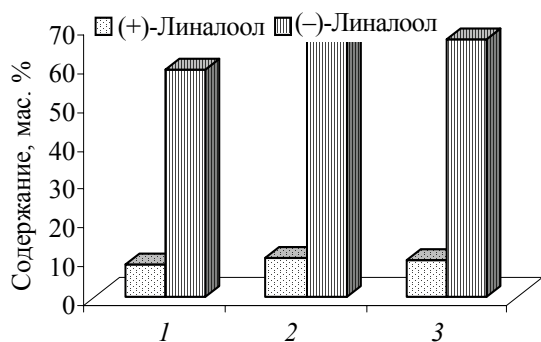


Рис. 6. Распределение энантиомеров линалоола при хранении эфирного масла *Coriandrum sativum* L.:

- 1 – образец свежеприготовленный;  
2 – образец после хранения в течение 1 года;  
3 – образец после хранения на протяжении 4 лет

Независимо от сроков хранения в эфирном масле кориандра линалоол представлен преимущественно правовращающими изомерами. Их концентрация колеблется от 59 до 67 мас. %, в то время как содержание левовращающих форм составляет от 8,5 до 9,9 мас. % в зависимости от срока хранения образцов.

Для сравнения влияния условий произрастания растительного сырья на характер распределения энантиомеров  $\alpha$ -пинена, лимонена и линалоола в эфирном масле *Coriandrum sativum* L. был проведен хроматографический анализ эфирного масла кориандра, выращенного в условиях Крыма (Украина). Данные определения исследуемых энантиомеров приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Содержание энантиомеров в эфирном масле *Coriandrum sativum* L. (Крым)

| Энантиомер             | Содержание, мас. % | Энантиомерный состав, % |
|------------------------|--------------------|-------------------------|
| 1S(-)- $\alpha$ -Пинен | 0,31               | 9,88                    |
| 1R(+)- $\alpha$ -Пинен | 2,81               | 90,12                   |
| 4S(-)-Лимонен          | 0,66               | 47,83                   |
| 4R(+)-Лимонен          | 0,72               | 52,11                   |
| 3S(-)-Линалоол         | 6,79               | 13,04                   |
| 3R(+)-Линалоол         | 45,28              | 86,96                   |

Сравнение данных табл. 2 и 4 показывает, что в отличие от эфирного масла из ЦБС в крымском образце содержание  $\alpha$ -пинена, лимонена и линалоола заметно ниже. Так, концентрация  $\alpha$ -пинена и лимонена в крымском эфир-

ном масле в 2,5–3 раза, а содержание линалоола – в 2,3 раза ниже, чем в образце из ЦБС. Однако при этом характер распределения энантиомеров исследуемых соединений одинаков независимо от происхождения растительного сырья.

**Заклучение.** На основании проведенных исследований установлены основные компоненты эфирного масла кориандра посевного из коллекции ЦБС НАН Беларуси. Показано распределение энантиомерных форм  $\alpha$ -пинена, лимонена и линалоола в зависимости от сроков хранения эфирного масла.

## Литература

1. *Coriandrum sativum* essential oil [Электронный ресурс]. – 2009. – Режим доступа: <http://www.viness.narod/>. – Дата доступа: 20.02.2009.
2. Сур, С. В. Состав эфирных масел лекарственных растений / С. В. Сур // Растительные ресурсы. – 1993. – Т. 29, вып. 1. – С. 98–117.
3. Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, анализ и применение / Л. К. Гуринович, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 192 с.
4. Ткачев, А. В. Хироспецифический анализ летучих растительных веществ / А. В. Ткачев // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, вып. 10. – С. 1014–1032.
5. Davies, N. W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes / N. W. Davies // J. Chromatography. – 1990. – Vol. 503. – P. 1–24.
6. Oil of coriander fruits: ISO 3516:1997(E) [Электронный ресурс]. – 2009. – Режим доступа: <http://www.iso.org/>. – Дата доступа: 20.02.2009.
7. Mosandl, A. Enantiomeric distribution of  $\alpha$ -pinene and limonene in essential oils and extracts / A. Mosandl, U. Hener, P. Kreis // Flavour and Fragrance J. – 1990. – Vol. 5. – P. 193–199.
8. Hener, U. Enantiomeric distribution of  $\alpha$ -pinene and limonene in essential oils and extracts / U. Hener, P. Kreis, A. Mosandl // Flavour and Fragrance J. – 1990. – Vol. 5. – P. 201–204.
9. Trace level determination of enantiomeric monoterpenes in terrestrial plant emission and in the atmosphere / N. Yassaa [et al.] // J. Chromatography A. – 2001. – Vol. 915. – P. 185–197.
10. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения / А. В. Ткачева [и др.] // Химия растительного сырья. – 2002. – № 1. – С. 19–30.



О. А. Гайдукевич, мл. науч. сотрудник;  
Е. Д. Скаковский, зав. ЛФХМИ ИФОХ НАН Беларуси, доцент;  
Л. Ю. Тычинская, вед. науч. сотрудник; С. А. Ламоткин, доцент

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ГЛИЦЕРИДАХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

The study of distribution of fatty acids in glycerides of vegetable oils was carried out by the method of  $^{13}\text{C}$  NMR. It is showed, that it differs from stoichiometric correlation and hardly depends on the structure and quantity of fatty acids. The maintenance of fat acids in oils made on the domestic enterprises and import is considered. It is shown, that the method of a nuclear magnetic resonance is perspective at the analysis of oils.

**Введение.** В настоящее время большое внимание уделяется разработке методов контроля качества продуктов питания. Состав жирных кислот является важным показателем жиров и растительных масел, а также может служить для их идентификации. Физиологическое действие и питательная ценность масла, а также его устойчивость в процессах переработки и хранения зависят не только от вида и количества составляющих жирных кислот, но и от положения кислот в молекулах глицеридов [1, 2].

Одним из наиболее распространенных методов анализа растительных масел является капиллярная газовая хроматография, которая позволяет разделить значительное количество жирных кислот и их изомеров. Однако при проведении анализа требуется пробоподготовка, которая основана на щелочном гидролизе глицеридов до свободных жирных кислот с последующим получением реакцией этерификации метиловых эфиров жирных кислот. Указанные процедуры лишают возможности провести анализ распределения жирных кислот в глицеридах и установить полноту замещения гидроксильных групп глицерина кислотными остатками.

Для записи хроматограммы в стандартных условиях требуется 60 мин. Кроме того, для идентификации и количественного определения компонентов необходимы стандартные образцы, которые не всегда доступны.

Спектроскопия ЯМР лишена этих недостатков. Она не требует дополнительной пробоподготовки и для анализа достаточно растворить растительное масло в одном из стандартных дейтерированных растворителей и произвести запись спектров в количественном режиме. Зная химические сдвиги кислотной части глицеридов (иногда достаточно только олефиновых групп), просто идентифицировать и количественно определить ненасыщенные кислоты, входящие в состав этих глицеридов, и тем самым установить вид масла. Анализ области поглощения глицериновой части молекул позволяет определить наличие моно- и диглицеридов. При использовании  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии исследование спектров в карбоксильной области и области поглощения олефиновых

атомов углерода позволяет установить состав и количество ненасыщенных кислот, присоединившихся к крайним (1, 3) и центральному (2) положению глицерина [3].

Наличие современных спектрометров со сверхпроводящими магнитами позволяет провести анализ в течение 10 мин и в большинстве случаев без стандартных соединений.

Цель данной работы – исследование методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР-распределения жирных кислот в глицеридах растительных масел. Ранее мы изучили состав кислотной части десяти коммерческих масел методом  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР [4]. Было установлено, что все они являются практически триглицеридами (~98%). Для сравнения мы проанализировали масло, полученное экстракцией семян рябины обыкновенной, содержащее большое количество диглицеридов.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны: оливковое масло «Maestro de Oliva», 100%, первый холодный отжим, изготовленное в Испании, Olive Line, Madrid (I); льняное, 100%, холодного прессования, нерафинированное, произведенное ООО «Лен», Россия, г. Чкаловск (II); персиковых косточек, 100%, косметическое, изготовленное ООО ТПК «Ароматы жизни», Россия, г. Москва (III); арахисовое, 100%, косметическое, изготовленное ООО ТПК «Ароматы жизни», Россия, г. Москва (IV); рапсовое «Ланна», 100%, рафинированное, дезодорированное, марки «П», производитель НП ООО «Продукты питания», Республика Беларусь, г. Минск (V); соевое «Delikate», 100%, рафинированное, дезодорированное, произведенное в Германии «Бернхард Шелл ГМБХ» (VI); кукурузное «Королина», 100%, рафинированное, дезодорированное, произведенное ООО «ПроРостМа», Россия, г. Санкт-Петербург (VII); подсолнечное «Королина», 100%, нерафинированное, I сорт, производитель А. И. Пашенко, Россия, г. Светлогорск (VIII); подсолнечное «Золотая семечка», 100%, рафинированное, вымороженное, марки «П», первый отжим, произведенное ООО «Золотая семечка», Россия, г. Ростов-на-Дону (IX) и масло из виноградных косточек, 100%, косметическое, изготовленное ООО ТПК «Ароматы жизни», Россия, г. Москва (X).

Для выделения масла из семян рябины обыкновенной были собраны ягоды в сентябре 2007 г. с дерева, растущего в г. Минске. Из выделенных семян масло было экстрагировано кипящим гексаном в течение 10 ч в аппарате Сокслета. После удаления растворителя масло (XI) анализировалось без предварительной очистки.

Спектры записывались на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 (126 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ ) в количественном режиме. Для этого 0,2 мл масла растворяли в 0,3 мл  $\text{CDCl}_3$  и помещали в 5-миллиметровую ампулу.

Основными ненасыщенными кислотами, входящими в состав коммерческих масел, являются: олеиновая (О), линолевая (Л), линоленовая (Лн). На рис. 1 представлены формулы этих кислот.

На рис. 2 показан  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр раствора соевого масла. Из спектра видно, что атомы углерода карбоксильных групп поглощают в области 173–176 м. д., олефиновые – в интервале 125–135 м. д., растворитель – 77,7 м. д., глицериновый остаток – 69 м. д. ( $\text{CH}$ ) и 63 м. д. ( $\text{CH}_2$ ), метиленовые углеродные атомы жирных кислот проявляются в интервале 20–35 м. д., а метильные – ~14 м. д.

Как указывалось во введении, наибольший интерес для анализа представляет область поглощения олефиновых атомов углерода (рис. 3). Спектры заметно отличаются. Если в первом случае (рис. 3, а) присутствуют группы сигналов

для трех кислот: линолевой – 4 линии, олеиновой – 2, линоленовой – 6, то для масла из виноградных косточек наблюдаются только сигналы линолевой и олеиновой кислот. На рис. 3 сделано отнесение сигналов указанных кислот. Индексами обозначены номера углеродных атомов соответствующих кислот.

Анализ спектра показывает, что часть сигналов является синглетными линиями, а часть – дублетными с различной интегральной интенсивностью компонентов. Наличие дублетов обусловлено различным присоединением кислотных остатков к глицериновой основе. Используя данные работы [5], мы сделали отнесение углеродных сигналов кислотных остатков, присоединенных ко второму положению глицерина (2) и к его крайним положениям (1, 3). Различие интенсивностей компонентов дублетов указывает на то, что кислотные остатки присоединяются не статистически, а имеет место некоторое предпочтительное присоединение.

На рис. 4 показана глицериновая область для масла из семян рябины обыкновенной. В отличие от образцов масел I–X (рис. 2) здесь наблюдаются три дополнительных линии:  $\delta_{\text{CH}} = 69,4$  м. д.,  $\delta_{\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}} = 63,0$  м. д.,  $\delta_{\text{CH}_2\text{OH}} = 62,7$  м. д., принадлежащих 1,2-диглицериду. Его содержание составляет 42% от общего количества масла.

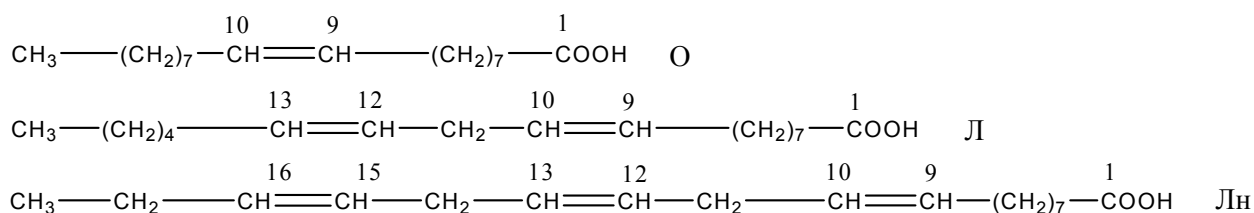


Рис. 1. Формулы основных ненасыщенных жирных кислот

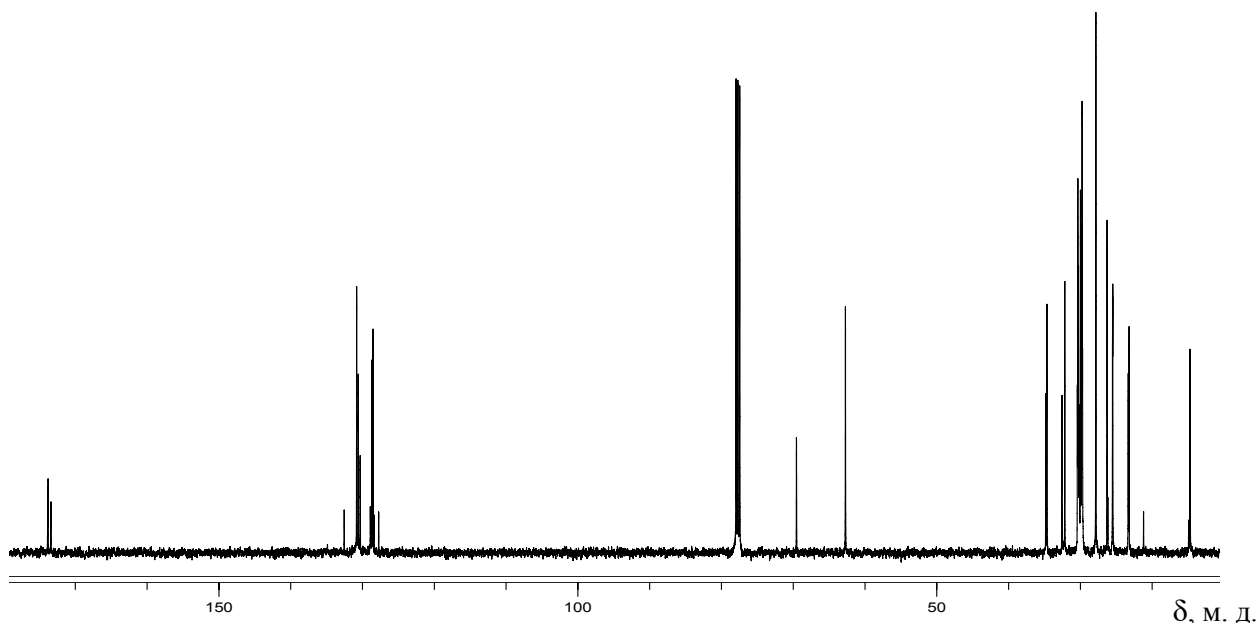


Рис. 2. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР раствора соевого масла в  $\text{CDCl}_3$

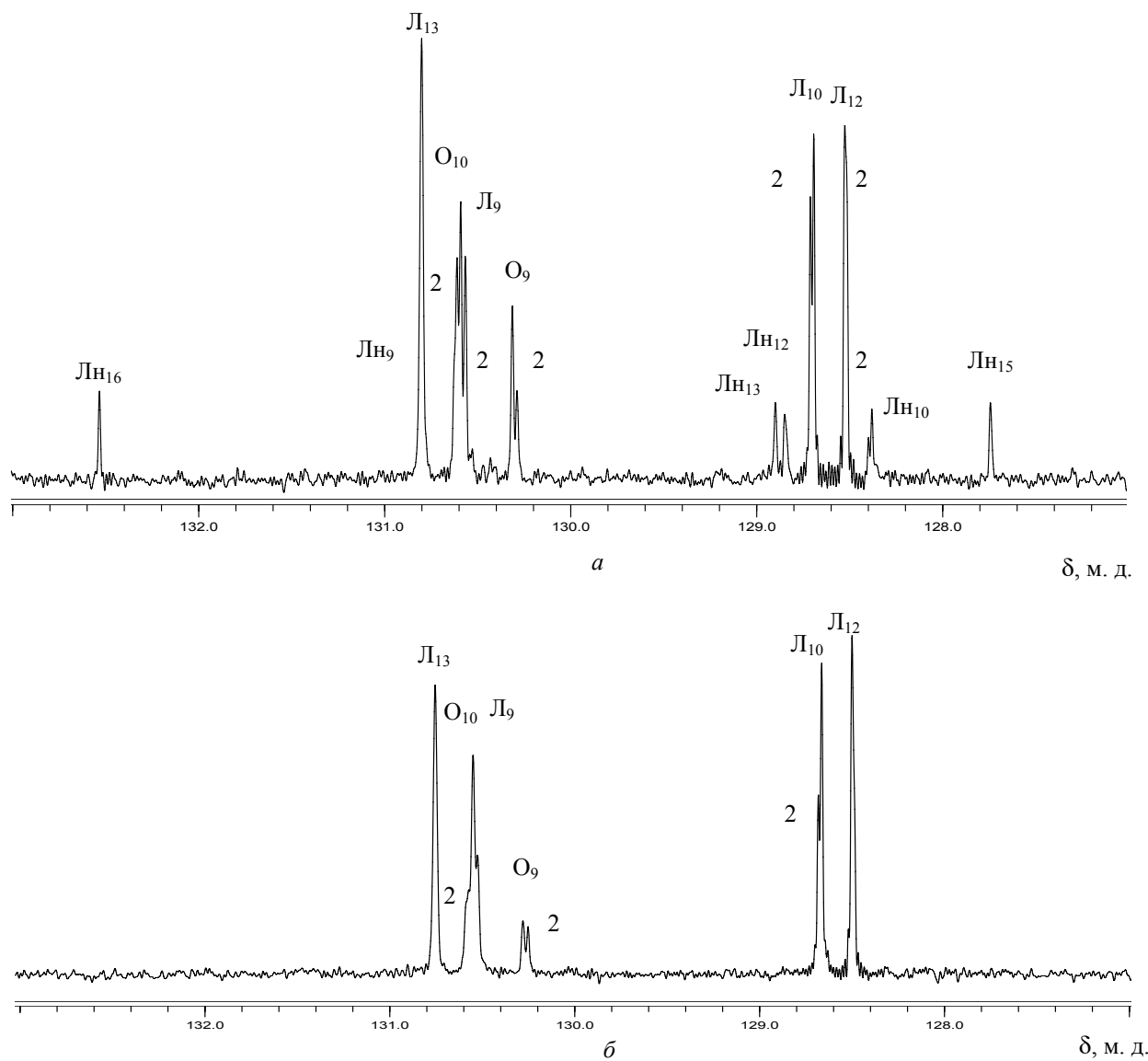


Рис. 3. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР (область двойных связей) растворов в  $\text{CDCl}_3$ :  
 а – соевое масло; б – масло из виноградных косточек

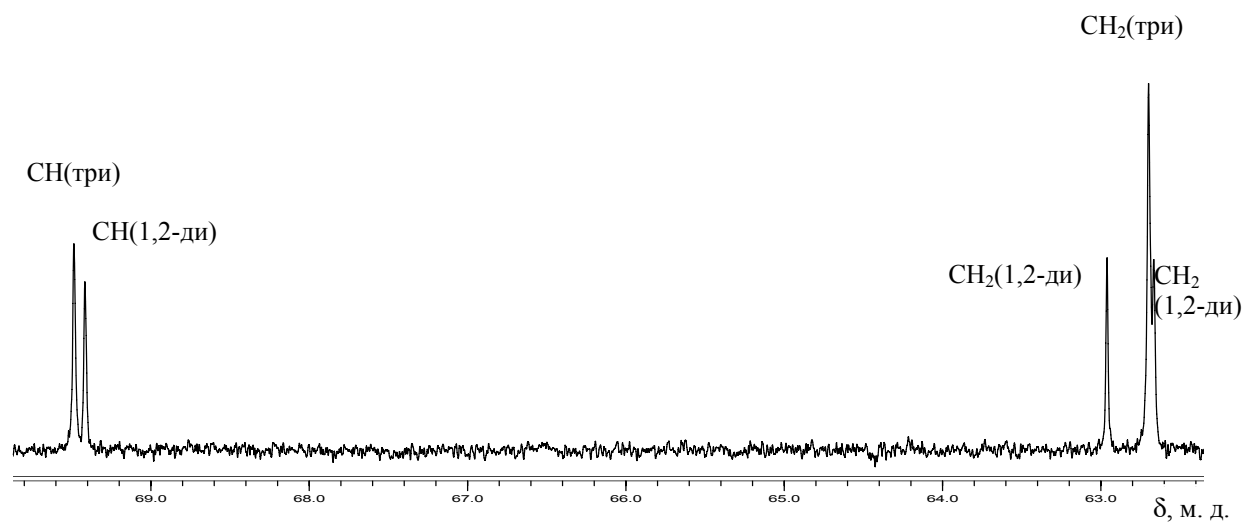


Рис. 4. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (область диглицерида) раствора масла  
 из семян рябины обыкновенной в  $\text{CDCl}_3$

Таблица

## Содержание (%) и отношение содержания кислот в глицеридах растительных масел

| Кислот-<br>ный<br>остаток | Масло        |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                           | I            | II           | III          | IV           | V            | VI           | VII          | VIII         | IX           | X            | XI           |
| Линолевая                 | 7<br>(1,00)  | 17<br>(1,21) | 30<br>(1,06) | 32<br>(0,91) | 41<br>(1,34) | 53<br>(1,26) | 55<br>(1,66) | 61<br>(1,52) | 61<br>(1,52) | 67<br>(1,98) | 59<br>(1,10) |
| Олеиновая                 | 73<br>(1,44) | 17<br>(1,67) | 60<br>(2,19) | 32<br>(2,38) | 39<br>(2,14) | 23<br>(2,06) | 27<br>(1,82) | 23<br>(2,00) | 23<br>(2,00) | 16<br>(1,35) | 26<br>(1,53) |
| Линоленовая               | 2<br>(–)     | 55<br>(2,02) | –<br>(–)     | –<br>(–)     | 8<br>(1,06)  | 10<br>(2,12) | 1<br>(–)     | –<br>(–)     | –<br>(–)     | –<br>(–)     | 1<br>(–)     |
| Насыщенные                | 12           | 10           | 8            | 33           | 7            | 14           | 15           | 16           | 16           | 15           | 14           |

Результаты спектральных измерений показаны в таблице, образцы масел в которой расположены по мере увеличения содержания кислотного остатка линолевой кислоты в глицеридах. Поскольку анализ индивидуальных насыщенных кислот методом ЯМР затруднен, в таблице представлено суммарное содержание, причем в их состав входят, главным образом, пальмитиновая и стеариновая кислоты.

В скобках приведено отношение содержания каждой из ненасыщенных жирных кислот в разных положениях глицеридов  $(1 + 3) / 2$ .

В числителе – суммарное содержание кислотных остатков определенной кислоты, присоединенной к крайним положениям глицерина (1, 3), а в знаменателе – к второму положению (2). Анализ таблицы показывает, что для всех масел не выполняется стехиометрическое отношение в присоединении жирных кислот. Наблюдающееся отношение как больше 2, так и меньше, что указывает, вероятно, на зависимость присоединения кислоты в то или иное положение глицерина как от самой кислоты, так и от ее соседей. Хотя нет четких корреляций, связанных с содержанием той или иной кислоты, однако можно утверждать, что небольшие количества линолевой кислоты предпочитают присоединяться к второму положению глицерина. В меньшей степени сказанное применимо для oleиновой и линоленовой кислот. Для получения более однозначных ответов необходимы дополнительные исследования со значительно большим количеством объектов.

**Закключение.** Проведенные исследования показали, что распределение остатков жирных кислот в глицеридах растительных масел отличается от стехиометрического соотношения и сильно зависит от содержания и состава жирных кислот.

## Литература

1. Юнусова, С. Г. Стереоспецифический анализ триацилглицеролов хлопкового масла / С. Г. Юнусова, С. Д. Гусакова, А. У. Умаров // Химия природных соединений. – 1982. – № 4. – С. 430–433.
2.  $^{13}\text{C}$  NMR analysis of the triacylglycerol composition of Greek virgin olive oils / T. Mavromoustakos [et al.] // Magn. Res. Chem. – 1997. – Vol. 35. – P. 3–7.
3. Sacchi, R.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of virgin olive oil. An overview / R. Sacchi, F. Addeo, L. Paolillo // Magn. Res. Chem. – 1997. – Vol. 35. – P. 133–145.
4. Применение спектроскопии ЯМР для анализа растительных масел / Е. Д. Скаковский [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: материалы XIII Всерос. конф., Яльчик, 4–8 июля 2006 г. – Яльчик, 2006. – Ч. 2. – С. 228–231.
5. Vhladov, G. Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR method using the DEPT pulse sequence for the detection of olive oil adulteration with soybean oil / G. Vhladov // Magn. Res. Chem. – 1997. – Vol. 35. – P. 8–12.

Т. М. Шачек, ассистент; З. Е. Егорова, доцент; С. И. Аверина, студентка

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА $E_h$ КАК БАРЬЕРНОГО ФАКТОРА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Microbiological firmness and food safety of the majority traditional, and also a new foodstuff is based on combination of the several factors named barriers which cannot overcome microorganisms. For preservation of quality of foodstuff barriers should be in an optimum range. The understanding of barrier effect has allowed to create the barrier technology providing microbiological firmness and safety of product by means of a combination of barriers. Each proof foodstuff should have some barriers providing the control of «normal» number of microorganisms in this product.

**Введение.** Понятие барьерного эффекта, впервые предложенного научной общественности Л. Ляйстнером в 1978 г. [1], позволило создать барьерную технологию, обеспечивающую микробиологическую стойкость и безопасность пищевых продуктов посредством комбинации барьеров, которые не могут преодолеть микроорганизмы. Самыми важными барьерами, обычно используемыми для сохранения пищевых продуктов, являются температура, активность воды, кислотность (рН), окислительно-восстановительный потенциал ( $E_h$ ), консерванты и конкурирующая микрофлора.

Однако подход, в основе которого лежит барьерная технология, следует понимать гораздо шире, чем просто обеспечение микробиологической стойкости, так как ряд положительных и отрицательных барьеров определяют также органолептические характеристики, питательные и экономические показатели пищевых продуктов [2]. Для сохранения качества пищевого продукта барьеры должны быть в оптимальном диапазоне. Изучению большинства из перечисленных барьерных факторов (рН,  $a_w$ , консерванты и конкурирующая микрофлора) посвящены многочисленные работы как отечественных, так и зарубежных ученых [3–5]. Вместе с тем данные исследований  $E_h$  ограничены [6, 7].

$E_h$  характеризует степень активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях, т. е. реакциях, связанных с присоединением или передачей электронов. Он зависит от температуры и взаимосвязан с рН анализируемой среды. Значение  $E_h$  для каждой окислительно-восстановительной реакции выражается в милливольтках и может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Например, в природной воде значение потенциала колеблется от –400 до +700 мВ и определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов.

$E_h$  является одним из основных параметров контроля качества водной среды, так как позволяет делать общие выводы о ее химическом составе, а также оценить эффективность ее обеззараживания. Иллюстрацией этому является зависимость продолжительности жизни

типичных микроорганизмов от величины  $E_h$  (табл. 1) [7].

Таблица 1

Зависимость продолжительности жизни типичных микроорганизмов от величины  $E_h$

| $E_h$ , мВ | Время жизни <i>E. coli</i> , мин |
|------------|----------------------------------|
| 450–500    | 167                              |
| 500–550    | 6                                |
| 550–600    | 1,7                              |
| 700–750    | 0,2                              |
| 750–800    | 0,05                             |

Барьерные эффекты имеют особенное значение для сохранения пищевых продуктов с промежуточной и высокой влажностью, поскольку барьеры контролируют процессы, вызывающие микробиальную порчу и процессы ферментации. Учитывая вышесказанное, целью данной работы было исследование окислительно-восстановительного потенциала ( $E_h$ ) как барьерного фактора для пищевых продуктов растительного происхождения.

**Материалы и методы исследований.** Объектом исследования были образцы стерилизованных консервов из фруктов и овощей: соки, пюре, сокосодержащая продукция и маринады, изготовленные перерабатывающими предприятиями Республики Беларусь в 2007–2008 гг.

Также в качестве образцов исследования выступали нектары овощные и овощефруктовые нестерилизованные, изготовленные из овощной мякоти и подготовленной питьевой воды с добавлением или без добавления концентрированных фруктовых соков, с сахаром, без термической обработки по ТУ ВУ 600052756.008 [8].

В исследуемых образцах определяли  $E_h$ , рН и содержание витамина С. Для установления динамики  $E_h$  в процессе хранения растительных пищевых продуктов данный барьерный фактор измеряли на протяжении 72 ч их хранения при различных температурах ((4 ± 1)°С и (20 ± 1)°С) с периодичностью 24 ч. Дополнительно в хранившихся образцах определяли микробиологические показатели – МАиФАНМ, содержание дрожжей и плесеней. Всего было исследовано 30 образцов продукции, отобранных в соответствии с СТБ 1036 [9] и ГОСТ 26313 [10].

Для определения окислительно-восстановительного потенциала использовали измерительную систему, включающую иономер И-160М, электрод платиновый ЭВП-1 и вспомогательный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.1. Показатель pH системы измеряли с помощью прибора pH-150М. Витамин С определяли методом потенциометрического титрования по ГОСТ 24556 [11]. Микробиологические показатели консервов определяли общепринятыми методами в соответствии с ГОСТ 10444.12 [12] и ГОСТ 10444.15 [13].

Все результаты измерений, полученные в процессе экспериментальных исследований, приведены, согласно Международной системе единиц, и обработаны статистически в соответствии с требованиями, предъявляемыми к описательной статистике [14].

**Результаты исследований.** Результаты определения  $E_h$  в образцах стерилизованных консервов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения  $E_h$  и pH  
в образцах стерилизованных консервов

| Продукция                                                   | $E_h$ , мВ | pH  |
|-------------------------------------------------------------|------------|-----|
| Яблоки протертые с сахаром стерилизованные                  | 65,0       | 2,3 |
| Огурцы «Юбилейные» маринованные стерилизованные             | 67,0       | 2,7 |
| Сок грейпфрутовый неосветленный восстановленный             | 197,0      | 3,6 |
| Сок апельсиновый неосветленный восстановленный              | 198,0      | 3,8 |
| Сок тыквенно-яблочный с мякотью с сахаром                   | 225,0      | 3,9 |
| Сок яблочно-клубничный с мякотью с сахаром                  | 237,0      | 3,9 |
| Сок мультифруктовый с сахаром неосветленный восстановленный | 170,0      | 4,0 |
| Сок томатный с мякотью с солью восстановленный              | 148,0      | 4,1 |
| Сок морковный с мякотью с сахаром                           | 114,0      | 4,3 |

Значение  $E_h$  в исследуемых образцах консервов изменялось в пределах от 65–237 мВ. Причем наибольший  $E_h$  был выявлен в соке яблочно-клубничном с мякотью с сахаром, а наименьший – в яблоках протертых с сахаром стерилизованных.

Значительно меньшие значения  $E_h$  были получены при измерениях изучаемого барьерного фактора в нектарах овощных и овощефруктовых нестерилизованных – от 28 до 97 мВ (табл. 3).

Результаты исследования динамики  $E_h$  в процессе хранения некоторых образцов консервов из овощей и фруктов представлены на рис. 1 и 2.

Таблица 3

Значения  $E_h$  и pH в образцах нектаров овощных и овощефруктовых нестерилизованных

| Продукция                                                                                 | $E_h$ , мВ | pH  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----|
| Нектар морковный с витамином С и сахаром                                                  | 43,0       | 4,5 |
| Нектар морковный с витамином С, Se и сахаром                                              | 59,0       | 4,5 |
| Нектар морковно-тыквенный с витамином С и с сахаром                                       | 78,0       | 4,6 |
| Нектар морковно-тыквенный с витамином С, Se и с сахаром                                   | 97,0       | 4,7 |
| Нектар из смеси овощей и фруктов (моркови, тыквы, апельсинов) с витамином С и сахаром     | 28,0       | 4,3 |
| Нектар из смеси овощей и фруктов (моркови, тыквы, апельсинов) с витамином С, Se и сахаром | 35,0       | 4,4 |

Данные, приведенные на рис. 1 и 2, свидетельствовали о значительном изменении  $E_h$  в процессе хранения сока тыквенно-яблочного и яблок протертых с сахаром как при стандартной  $((4 \pm 1)^\circ\text{C})$ , так и повышенной  $((20 \pm 1)^\circ\text{C})$  температурах.

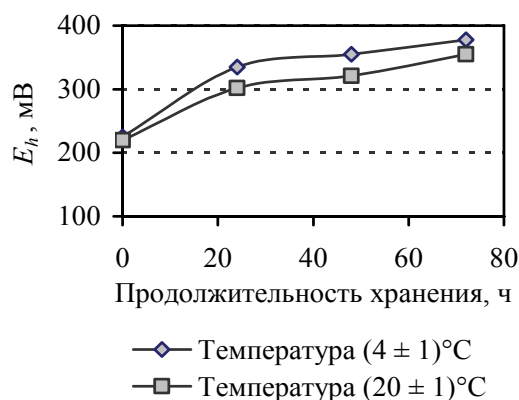


Рис. 1. Изменение  $E_h$  в процессе хранения сока тыквенно-яблочного с мякотью с сахаром



Рис. 2. Изменение  $E_h$  в процессе хранения яблок протертых с сахаром

На протяжении всего периода их хранения наблюдалось постепенное возрастание значения

$E_h$  и по его окончании, через 72 ч, оно превысило исходный уровень в среднем в 1,6 и 3,3 раза для сока тыквенно-яблочного и яблок протертых с сахаром соответственно.

Вместе с тем pH (рис. 3 и 4) в анализируемых образцах продукции оставалась практически неизменной независимо от условий их хранения – от 2,0 до 3,0 для яблок протертых с сахаром и 3,8 для сока тыквенно-яблочного. Также незначительные изменения были установлены и при исследовании микробиологических показателей в процессе хранения исследуемых проб продукции при различных температурных режимах – ( $4 \pm 1$ )°C и ( $20 \pm 1$ )°C (табл. 4 и 5).

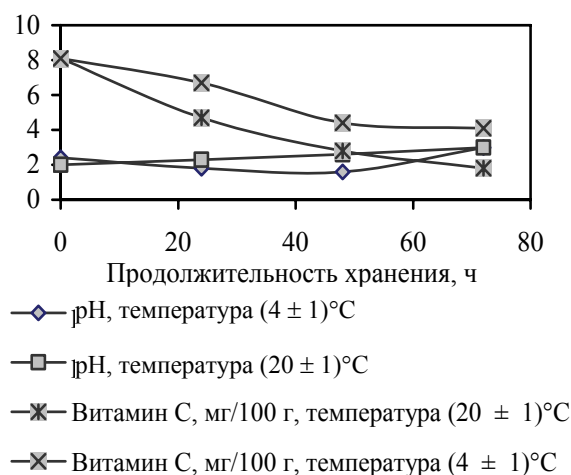


Рис. 3. Изменение pH и витамина С в процессе хранения яблок протертых с сахаром

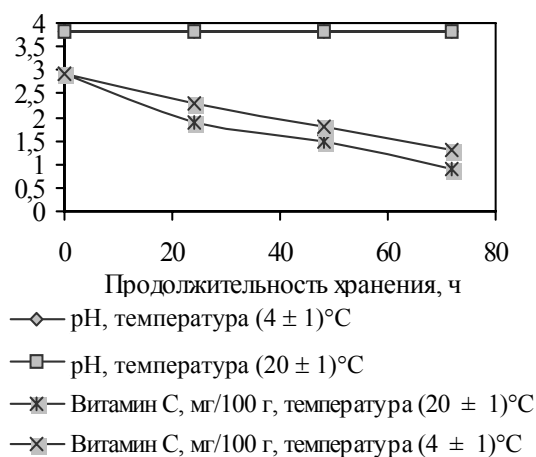


Рис. 4. Изменение pH и витамина С в процессе хранения сока тыквенно-яблочного с мякотью с сахаром

Вместе с тем динамика витамина С, легко подвергающегося окислению в присутствии кислорода, характеризовалась существенным снижением при хранении анализируемых образцов продукции (рис. 3 и 4). Так, в яблоках протертых с сахаром уже в первые сутки хра-

нения его содержание уменьшилось в среднем в 1,5 раза, а через 72 ч было в 3 раза ниже исходного уровня. Аналогичная закономерность была выявлена и при исследовании сока тыквенно-яблочного с мякотью с сахаром. Общее снижение витамина С в данном образце продукции составило 62% (рис. 4), в то время как значение  $E_h$  при его хранении возросло в 3 раза (рис. 1).

Таблица 4

Динамика микробиологических показателей при хранении яблок протертых с сахаром

| Срок хранения, ч | КМАФАнМ |      | Плесени и дрожжи |                   |
|------------------|---------|------|------------------|-------------------|
|                  | 4°C     | 20°C | 4°C              | 20°C              |
| 0                | 0       | 0    | 0                | 0                 |
| 24               | 79      | 0    | 0                | $<3 \cdot 10^2$ * |
| 48               | 0       | 0,5  | 0                | $<3 \cdot 10^2$ * |
| 72               | 0       | 78   | 0                | $<3 \cdot 10^2$ * |

\* Дрожжи.

Таблица 5

Динамика микробиологических показателей при хранении сока тыквенно-яблочного с мякотью

| Срок хранения, ч | КМАФАнМ |                  | Плесени и дрожжи |         |
|------------------|---------|------------------|------------------|---------|
|                  | 4°C     | 20°C             | 4°C              | 20°C    |
| 0                | 0       | 0,5              | 0                | 0       |
| 24               | 0       | 0                | 0                | 0,5*    |
| 48               | 5       | 3                | 2,5              | $<10$ * |
| 72               | $>300$  | $2,2 \cdot 10^1$ | 0                | $<43$ * |

\* Дрожжи.

**Заключение.** В результате исследования окислительно-восстановительного потенциала как барьерного фактора на примере стерилизованных консервов из фруктов и овощей, а также свежеприготовленных нектаров на их основе можно сделать следующие выводы:

– величина  $E_h$  значительно различалась для стерилизованных и нестерилизованных образцов консервов и колебалась в следующих пределах: 65–237 и 28–97 мВ соответственно;

– динамика  $E_h$  свидетельствовала о возрастании значений изучаемого барьерного фактора при хранении консервов из фруктов и овощей как при стандартной, так и повышенной температурах.

Таким образом, проведенные нами экспериментальные исследования подтверждают имеющиеся литературные данные о том, что  $E_h$  является количественной характеристикой разрушительных окислительных процессов в пищевых продуктах при их хранении. В связи с этим экспрессный и доступный метод контроля  $E_h$  может использоваться при мониторинге качества продукции, в том числе обладающей защитными антиоксидантными свойствами.



## Литература

1. Ляйстнер, Л. Барьерные технологии. Комбинированные методы обработки, обеспечивающие стабильность, безопасность и качество продуктов питания / Л. Ляйстнер, Г. Голд. – М.: ВНИИМП, 2006. – 236 с.
2. Stanley, D. W. Biological membrane deterioration and associated quality losses in food tissues / D. W. Stanley // *Crit. Rev. Food Sci. & Nutr.* – 1991. – № 30. – P. 15–18.
3. Дембицкая, И. А. Микрофлора пищевых продуктов с химическими консервантами и их влияние на процессы, протекающие при хранении: автореф. дис. ...канд. биол. наук: 03.00.07 / И. А. Дембицкая; ГНУ «Ин-т микробиологии». – Минск, 2003. – 22 с.
4. Мурашова, Д. Н. Антиоксиданты растительного происхождения / Д. Н. Мурашова, Н. В. Макарова // Технологии и продукты здорового питания. Функциональные пищевые продукты: сборник материалов VI Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 7–10 окт. 2008 г. / Москов. гос. ун-т продовольствия; редкол.: С. А. Хуршудян [и др.]. – Москва, 2008. – С. 124–128.
5. Позняковский, В. М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза продовольственных товаров / В. М. Позняковский. – Новосибирск: Новосиб. ун-т, 1990. – 267 с.
6. Брайнина, Х. З. Оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов методом потенциометрии / Х. З. Брайнина, А. В. Иванова, Е. Н. Шарафундинова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2004. – № 4. – С. 73–75.
7. Окислительно-восстановительный потенциал воды, насыщенной водородом / И. М. Пискарев [и др.]; под общ. ред. И. М. Пискарева. – М.: Высш. шк., 1998. – 342 с.
8. Нектары овощные и овощефруктовые нестерилизованные. Технические условия: ТУ ВУ 600052756.008-2009. – Введ. 15.01.2009. – Минск: НИИ «Овощеводство», 2000. – 14 с.
9. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности: СТБ 1036-97. – Введ. 01.07.2000. – Минск: Госстандарт, 2000. – 68 с.
10. Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб: ГОСТ 8756.0-70. – Введ. 01.07.1985. – М.: Госстандарт, 1984. – 4 с.
11. Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения витамина С: ГОСТ 24556-89. – Введ. 01.01.1990. – М.: Госстандарт, 1989. – 20 с.
12. Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов: ГОСТ 10444.12-88. – Введ. 01.01.1990. – М.: Госстандарт, 1989. – 12 с.
13. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов: ГОСТ 10444.15-94. – Введ. 01.07.1996. – М.: Госстандарт, 1995. – 12 с.
14. Рокицкий, П. Ф. Биологическая статистика / П. Ф. Рокицкий. – М.: Высш. шк., 1973. – 342 с.

С. И. Вакула, мл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;  
Т. В. Никитинская, аспирант ИГиЦ НАН Беларуси;  
В. В. Титок, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси; В. Н. Леонтьев, доцент

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПРИЗНАКОВ ЛЬНА КУЛЬТУРНОГО (*LINUM USITATISSIMUM* L.) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОРФОМЕТРИИ

The article concerns the study on metric characteristics of elementary fibers in 22 common flax cultivars and on quantitative traits in 25 crown flax accessions. Computer analysis of images, obtained by electron microscopy of fiber specimens and by scanning of flax seeds, is effective for identification of quantitative morphologic differences as well as convenient for comparative analysis and screening of unique genotypes. Correlations were revealed between linear characteristics of seeds and elementary fibers of common flax and criteria of seed productivity and fiber content. Classification of accessions was performed for the studied traits. Promising donors of agronomic traits were revealed.

**Введение.** Лен культурный (*Linum usitatissimum* L.) – важная техническая культура, основными первичными продуктами переработки которой являются семена и волокно, используемые в производстве текстиля, композиционных материалов, целлюлозно-бумажных масс, промышленных и пищевых масел [1–3]. Физические параметры семян и волокна – это ключевые параметры организации технологических процессов, оборудования, складов, хранилищ, а также контролирующих процессов.

В последние годы быстрыми темпами модернизируется электронно-вычислительная техника и, соответственно, компьютерные программы, что способствует применению автоматизированного количественного анализа изображений, направленного на категоризацию и группировку сортов по незначительным количественным отличиям, которые могут быть неразличимы сенсорно.

Анализ изображений – выделение значимой информации из изображений, в основном цифровых, с использованием программных методов обработки изображений. Эта отрасль информатики появилась в 1950-х гг. как часть искусственного интеллекта и робототехники. Область применения анализа изображений велика – медицина, микроскопия, астрономия, охранные системы, обработка документов, материаловедение, технология производства, робототехника и др.; в биологии льна – для упорядочения генетических коллекций, описания сортов и генотипов, анализа качества семян и волокна.

Цель работы – проанализировать количественные признаки семян и элементарных волокон льна культурного с использованием методов компьютерной морфометрии и оценить возможности применения этого способа в систематике, классификации и оценке качества этих продуктов переработки льна.

**Основная часть.** Материалом исследования служили образцы элементарных волокон 22 сортов 5 подвидов [4–6] льна культурного из коллекции ИГиЦ НАН Беларуси: лен-долгунец (subsp. *elongatum* Vav. et Ell., сорта Блажит, А-29, Слав-

ный 82, Ariane), лен-межеумок (subsp. *usitatissimum* conv. *intermedium* Czernom., сорта Koto, Leona, Cree, Norlin, Culbert), лен-кудряш (subsp. *usitatissimum* conv. *humile* Czernom., сорта Ручеек, Lirina, Gold Flax, Flanders, Raluca), лен крупносемянный (subsp. *mediterraneum* Vav. et Ell., сорта Ocean, K-1210, Maracian, Endress Oljen), лен раскрекивающийся (subsp. *crepitans* Boenn., сорта K-4821, Grandal, Dehiscent, Mourisco E730).

Для выделения льняного волокна использовали химический метод, основанный на применении хелатирующих агентов и автоклавирования [7]. Стебли льна (фрагменты по 4–5 см из средней части 20–25 стеблей растений) помещали в 0,05 М *трис*-буфер (pH 8,0) с добавлением 0,05 М ЭДТА и автоклавировали при 120°C на протяжении 30 мин, затем отмывали проточной и ополаскивали дистиллированной водой. Высушивание проводили при 23°C на протяжении 2 сут, затем вычесывали для лучшего разделения элементарных волокон.

Цифровые микроснимки элементарных волокон льна были сделаны при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Изображения льняных волокон были получены в низковакуумном режиме работы электронного микроскопа с использованием детектора обратноотраженных электронов, что позволило изучить структуру образцов без нанесения проводящих покрытий.

Количественные признаки семян исследовались у 25 образцов семян льна-кудряша (subsp. *usitatissimum* conv. *humile* Czernom., сорта Deep Pink, Flanders, Gold Flax, McGregor, SU-1-10, Linota, K-5827, Somme, Omega, Воронежский, K-2398, Atalante, K-6570, Glenelg, K-5627, Л-6582, Sandra, Циан, ЛМ-1, ЛМ-2, Blue Chip, Antares, Raluca, Невесный, Mivast) из коллекции ИГиЦ НАН Беларуси. Цифровые изображения были получены методом сканирования (Epson Perfection 1270).

Обработку и анализ полученных изображений проводили с использованием программного комплекса AutoScan 3.0 (ЗАО «Спектроскопические системы», Минск), позволяющего коррек-

тировать изображения при помощи встроенных фильтров, проводить анализ в полуавтоматическом режиме, редактировать полученные данные и осуществлять их первичную статистическую обработку [8]. Многофакторный статистический анализ выполняли при помощи пакета Statistica 7.0 (StatSoft, США), для построения диаграммы корреляционных связей между признаками использовали программу PAST (PALaeontological STatistics, ver. 1.89).

**Результаты и обсуждение.** Анализ изображений [4, 9–11] используется для исследований анатомических показателей волокон хлопка, конопли и льна и является хорошей альтернативой традиционным методам оценки.

Сравнительный анализ анатомо-морфологических параметров волокна выявил достоверные различия по исследуемым признакам площади, периметра, длины, ширины, фактора формы и округлости (табл. 1). Средние значения количественных признаков волокон составляли: площадь 295,25 мкм<sup>2</sup>, периметр 62,12 мкм, диаметр 15,50 мкм, фактор формы 0,089. Эти данные позволяют характеризовать форму волокон льна как близкую к округлости.

Анализ корреляционной зависимости анатомических признаков волокна и технологических параметров оценки (масса соломы, масса волокна и процент волокна) представлен на рис. 1.

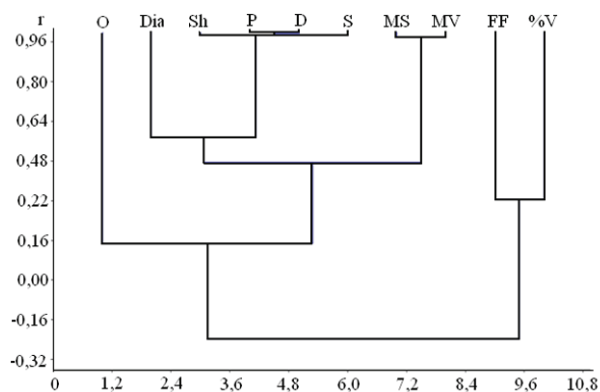


Рис. 1. Корреляционные связи признаков качества и содержания волокна:

г – коэффициент корреляции; О – окружность;  
Dia – диаметр; Sh – ширина; P – периметр;  
D – длина; S – площадь; MS – масса соломы;  
MV – масса волокна; FF – фактор формы;  
%V – процент волокна

Таблица 1

**Количественные признаки поперечного среза индивидуального волокна и показатели продуктивности сортов *Linum usitatissimum* L.**

| Сорт                                                            | Морфологические признаки волокна |               |            |             |              |            |              | Продуктивность  |                   |                    |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------|------------|-------------|--------------|------------|--------------|-----------------|-------------------|--------------------|
|                                                                 | Площадь, мкм <sup>2</sup>        | Периметр, мкм | Длина, мкм | Ширина, мкм | Фактор формы | Округлость | Диаметр, мкм | Масса соломы, г | Масса волокна, мг | Процент волокна, % |
| subsp. <i>elongatum</i> Vav. et Ell.                            |                                  |               |            |             |              |            |              |                 |                   |                    |
| Блакит                                                          | 185,93                           | 49,45         | 17,24      | 14,39       | 0,92         | 1,04       | 13,05        | 0,32            | 84,14             | 26,29              |
| А-29                                                            | 150,65                           | 46,43         | 16,36      | 12,88       | 0,86         | 1,10       | 12,40        | 0,21            | 52,29             | 26,09              |
| Славный 82                                                      | 103,60                           | 37,48         | 13,48      | 10,42       | 0,87         | 1,07       | 12,15        | 0,18            | 28,43             | 16,83              |
| Ariane                                                          | 212,28                           | 53,20         | 19,08      | 14,81       | 0,91         | 1,05       | 14,03        | 0,19            | 42,29             | 23,29              |
| subsp. <i>usitatissimum</i> convar. <i>intermedium</i> Czernom. |                                  |               |            |             |              |            |              |                 |                   |                    |
| Koto                                                            | 238,22                           | 56,51         | 19,96      | 15,98       | 0,89         | 1,06       | 13,41        | 0,25            | 34,00             | 13,64              |
| Leona                                                           | 176,23                           | 48,62         | 17,66      | 13,20       | 0,88         | 1,07       | 12,13        | 0,16            | 28,71             | 18,28              |
| Cree                                                            | 326,31                           | 65,83         | 23,48      | 18,34       | 0,91         | 1,05       | 15,03        | 0,17            | 30,29             | 18,96              |
| Norlin                                                          | 205,44                           | 52,63         | 19,28      | 14,19       | 0,89         | 1,06       | 12,21        | 0,18            | 22,29             | 12,51              |
| Culbert                                                         | 199,30                           | 51,46         | 18,39      | 14,43       | 0,91         | 1,05       | 14,63        | 0,15            | 23,43             | 16,51              |
| subsp. <i>usitatissimum</i> convar. <i>humile</i> Czernom.      |                                  |               |            |             |              |            |              |                 |                   |                    |
| Ручеек                                                          | 326,93                           | 66,46         | 24,46      | 17,37       | 0,86         | 1,08       | 14,83        | 0,28            | 27,00             | 10,79              |
| Lirina                                                          | 301,63                           | 62,39         | 22,45      | 17,07       | 0,89         | 1,06       | 12,58        | 0,28            | 43,86             | 15,76              |
| Gold Flax                                                       | 211,99                           | 53,07         | 18,93      | 14,93       | 0,91         | 1,05       | 13,31        | 0,22            | 35,86             | 17,63              |
| Flanders                                                        | 334,66                           | 67,81         | 24,54      | 18,33       | 0,88         | 1,07       | 15,50        | 0,25            | 41,43             | 16,80              |
| Raluca                                                          | 488,16                           | 81,80         | 29,65      | 22,03       | 0,87         | 1,07       | 16,70        | 0,31            | 43,86             | 14,64              |
| subsp. <i>mediterraneum</i> Vav. et Ell.                        |                                  |               |            |             |              |            |              |                 |                   |                    |
| Ocean                                                           | 339,00                           | 69,30         | 25,67      | 18,03       | 0,85         | 1,09       | 16,36        | 0,21            | 22,00             | 10,56              |
| K-1210                                                          | 365,81                           | 69,72         | 24,95      | 19,32       | 0,90         | 1,06       | 22,33        | 0,25            | 26,28             | 10,37              |
| Maracian                                                        | 375,11                           | 71,22         | 26,20      | 18,95       | 0,88         | 1,07       | 17,41        | 0,38            | 61,57             | 17,64              |
| Endress Oljen                                                   | 283,01                           | 61,78         | 22,53      | 16,51       | 0,88         | 1,07       | 24,23        | 0,50            | 35,63             | 8,09               |
| subsp. <i>crepitans</i> Boenn.                                  |                                  |               |            |             |              |            |              |                 |                   |                    |
| Grandal                                                         | 399,41                           | 72,64         | 26,56      | 19,31       | 0,88         | 1,07       | 17,23        | 1,38            | 243,43            | 18,14              |
| Dehiscent                                                       | 398,35                           | 73,30         | 26,65      | 19,93       | 0,88         | 1,07       | 15,66        | 2,77            | 615,50            | 22,53              |
| Mourisco E730                                                   | 415,25                           | 75,54         | 27,44      | 20,53       | 0,88         | 1,07       | 22,43        | 2,41            | 445,23            | 19,43              |
| K-4821                                                          | 447,71                           | 77,81         | 28,80      | 20,28       | 0,87         | 1,07       | 15,15        | 3,17            | 473,75            | 14,60              |
| HCP <sub>0,05</sub>                                             | 0,08                             | 0,04          | 0,04       | 0,04        | 0,01         | 0,01       | 3,05         | 0,08            | 12,48             | 5,41               |

Тесно коррелировали между собой метрические признаки волокна: площадь, периметр, длину, ширину, диаметр. С данными параметрами достоверно ( $r = 0,48$ ) связаны признаки масса соломки и волокна. Исходя из выявленных корреляций, можно предположить, что масса волокна и соломки льна зависят от метрических характеристик элементарного волокна.

Для разбиения исследуемых образцов на однородные группы по анатомическим признакам волокна был использован метод k-средних. На линейном графике (рис. 2) отмечены средние значения признаков в кластере.

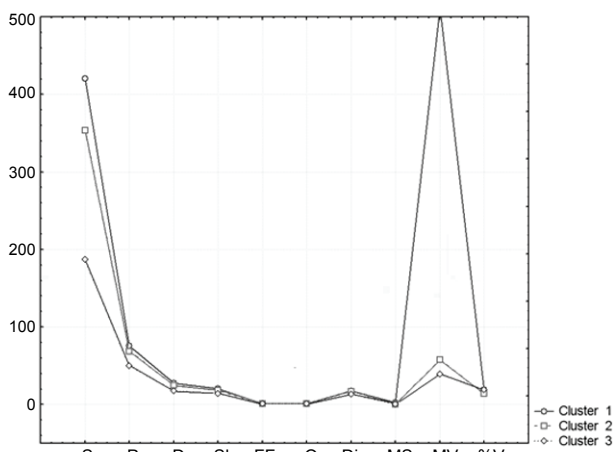


Рис. 2. Средние значения признаков k-кластеров:

S – площадь; P – периметр; D – длина;  
Sh – ширина; FF – фактор формы; O – окружность;  
Dia – диаметр; MS – масса соломки;  
MV – масса волокна; %V – процент волокна

Так, «Кластер 1» с высокими значениями среднего по признакам площадь ( $420,44 \text{ мкм}^2$ ), длина ( $27,63 \text{ мкм}$ ), ширина ( $20,25 \text{ мкм}$ ), периметр ( $75,55 \text{ мкм}$ ) и диаметр волокна ( $17,75 \text{ мкм}$ ) состоял из 3 сортов подвида лен растрескивающийся (Dehiscent, Mourisco E730, K-4821). «Кластер 2» объединил сорта подвидов: лен-межеумок (Cree), лен-кудряш (Ручеек, Lirina, Flanders, Raluca), лен крупносемянный (Ocean, K-1210, Maracian, Endress Ojlen) и лен растрескивающийся (Grandal). Значения среднего по признакам площадь, периметр, длина, ширина, диаметр волокна составили  $354,01 \text{ мкм}^2$ ,  $68,90 \text{ мкм}$ ,  $25,05 \text{ мкм}$ ,  $18,53 \text{ мкм}$ ,  $17,22 \text{ мкм}$  соответственно. Волокно этих образцов можно использовать для производства композитных и звукоизоляционных материалов, утеплителей и в автомобилестроении.

Средние значения по признакам площадь ( $187,07 \text{ мкм}^2$ ), периметр ( $49,87 \text{ мкм}$ ), длина ( $25,05 \text{ мкм}$ ), ширина ( $18,53 \text{ мкм}$ ), диаметр ( $13,04 \text{ мкм}$ ) характеризуют волокно образцов «Кластера 3» как наиболее тонкое и перспективное для применения в текстильной промышленности. Этот кластер объединил сорта подвидов: лен-долгунец (Блакит, А-29, Славный 82,

Ariane), лен-межеумок (Koto, Leona, Norlin, Culbert) и лен-кудряш (Gold Flax).

Таким образом, результаты электронно-микроскопического анализа позволили обнаружить взаимосвязь между структурно-функциональными параметрами элементарных волокон, качеством волокна и продуктивностью сортов льна культурного.

Исследование метрических характеристик семян важно не только для анализа качества семенного материала, но также для оптимизации процессов сушки, очистки, калибровки автоматических сеялок. Появились исследования [12] о преимуществах использования семян определенной формы для производства пищевых продуктов (так, мелкие семена сои применяют для производства натто – соевого творога, крупные – для получения мисо и тофу) [12]. Перспективы использования льняного семени в пищу очень высоки, так как его жирнокислотный состав характеризуется высоким содержанием необходимых нашему организму  $\omega$ -3-жирных кислот.

Сравнительный анализ морфологических параметров льняных семян выявил достоверные различия по исследуемым признакам (табл. 2). В среднем площадь семени масличных сортов льна составляет  $8,31 \text{ мм}^2$ , периметр –  $11,43 \text{ мм}$ , длина –  $4,74 \text{ мм}$ , ширина –  $2,52 \text{ мм}$ , фактор формы –  $0,79$  (рис. 3). Семена льна округлые, слегка вытянутые, с так называемым «носиком».

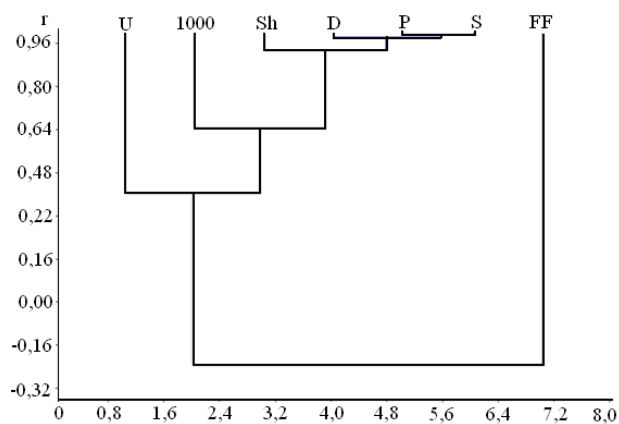


Рис. 3. Корреляционные связи метрических и весовых признаков семени льна:

r – коэффициент корреляции; U – удлинение;  
1000 – масса 1000 семян; Sh – ширина;  
D – длина; P – периметр; S – площадь;  
FF – фактор формы семени

От качества семян в большей степени зависит продуктивность растений. Однако до сих пор не совсем ясно, каким показателем оценивать качество семян при послеуборочной обработке. Имеются три различных мнения относительно показателей качества семян. Качество семян предлагают оценивать толщиной, массой 1000 зерен либо их плотностью.

**Количественные признаки семян и показатели продуктивности сортов льна масличного**  
***Linum usitatissimum* L. subsp. *usitatissimum* convar. *humile* Czernom.**

| Сорт                                                       | Морфологические признаки семени |              |           |            |              |           | Продуктивность      |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------|-----------|------------|--------------|-----------|---------------------|
|                                                            | Площадь, мм <sup>2</sup>        | Периметр, мм | Длина, мм | Ширина, мм | Фактор формы | Удлинение | Масса 1000 семян, г |
| <i>subsp. usitatissimum</i> convar. <i>humile</i> Czernom. |                                 |              |           |            |              |           |                     |
| Deep Pink                                                  | 6,50                            | 10,06        | 4,05      | 2,20       | 0,81         | 1,84      | 5,11                |
| Flanders                                                   | 7,15                            | 10,73        | 4,38      | 2,25       | 0,78         | 1,95      | 4,69                |
| Gold Flax                                                  | 7,16                            | 10,69        | 4,39      | 2,22       | 0,79         | 1,98      | 6,09                |
| McGregor                                                   | 7,23                            | 10,81        | 4,44      | 2,23       | 0,78         | 2,00      | 5,58                |
| SU-1-10                                                    | 7,28                            | 10,65        | 4,32      | 2,31       | 0,80         | 1,87      | 5,52                |
| Linota                                                     | 7,34                            | 10,70        | 4,35      | 2,29       | 0,80         | 1,91      | 5,06                |
| K-5827                                                     | 7,46                            | 10,90        | 4,34      | 2,30       | 0,79         | 1,94      | 4,97                |
| Somme                                                      | 7,55                            | 10,82        | 4,35      | 2,40       | 0,81         | 1,82      | 5,51                |
| Omega                                                      | 7,58                            | 11,00        | 4,45      | 2,38       | 0,79         | 1,88      | 6,13                |
| Воронежский                                                | 7,67                            | 10,87        | 4,39      | 2,36       | 0,81         | 1,87      | 5,53                |
| K-2398                                                     | 8,08                            | 11,34        | 4,65      | 2,37       | 0,79         | 1,96      | 4,20                |
| Atalante                                                   | 8,13                            | 11,29        | 4,55      | 2,46       | 0,80         | 1,85      | 5,80                |
| K-6570                                                     | 8,29                            | 11,46        | 4,68      | 2,42       | 0,79         | 1,94      | 5,04                |
| Glenelg                                                    | 8,40                            | 11,60        | 4,77      | 2,41       | 0,78         | 1,99      | 6,86                |
| K-5627                                                     | 8,44                            | 11,58        | 4,73      | 2,46       | 0,79         | 1,93      | 7,33                |
| Л-6582                                                     | 8,54                            | 11,55        | 4,67      | 2,49       | 0,80         | 1,88      | 5,12                |
| Sandra                                                     | 8,64                            | 11,80        | 4,88      | 2,45       | 0,78         | 1,99      | 7,02                |
| Циан                                                       | 8,78                            | 11,72        | 4,74      | 2,55       | 0,80         | 1,87      | 5,39                |
| ЛМ-1                                                       | 9,15                            | 12,06        | 4,96      | 2,50       | 0,79         | 1,99      | 7,27                |
| ЛМ-2                                                       | 9,33                            | 12,24        | 5,07      | 2,50       | 0,78         | 2,03      | 6,68                |
| Blue Chip                                                  | 9,40                            | 12,20        | 4,98      | 2,57       | 0,79         | 1,93      | 5,93                |
| Antares                                                    | 9,49                            | 12,18        | 4,96      | 2,60       | 0,80         | 1,91      | 7,53                |
| Raluca                                                     | 9,53                            | 12,34        | 5,08      | 2,56       | 0,79         | 1,99      | 6,62                |
| Небесный                                                   | 9,59                            | 12,33        | 5,05      | 2,58       | 0,79         | 1,96      | 5,62                |
| Mivast                                                     | 10,13                           | 12,62        | 5,12      | 2,70       | 0,80         | 1,90      | 7,15                |
| НСР <sub>0,05</sub>                                        | 0,09                            | 0,02         | 0,08      | 0,02       | 0,01         | 0,02      | 0,09                |

Анализ корреляционной связи линейных признаков семян (площадь, периметр, длина, ширина) и массы 1000 семян представлен на рис. 3. Коэффициент корреляции метрических признаков семени составил 0,88, что позволяет предположить наличие их общей наследственной основы. С количественными признаками семени достоверно связана масса 1000 семян ( $r = 0,64$ ), один из наиболее стабильных показателей в пределах сорта.

Для разбиения образцов на однородные группы был использован метод *k*-средних (рис. 4).

Известно, что между размером семени и концентрацией в нем масла существует прямая положительная корреляция. Таким образом, наиболее перспективной с точки зрения получения масла является «Кластер 3». Он объединил сорта Deep Pink, Flanders, Gold Flax, McGregor, SU-1-10, Linota, K-5827, Somme, Omega, Воронежский, K-2398, Atalante, K-6570, Л-6582. Этот кластер характеризовался наибольшими показателями

среднего по признакам площадь (9,46 мм<sup>2</sup>), периметр (12,24 мм), длина (5,01 мм), ширина (2,58 мм) (рис. 4). В «Кластер 2» вошли сорта Gleneld, K-5627, Sandra, ЛМ-1, Antares. Значения среднего по признакам площадь, периметр, длина, ширина, диаметр семян у этих сортов составляли 8,83 мм<sup>2</sup>, 11,84 мм, 4,86 мм, 2,48 мм соответственно. «Кластер 1» объединил сорта Циан, ЛМ-2, Blue Chip, Raluca, Небесный, Mivast, характеризующиеся наименьшими показателями среднего по исследуемым признакам (площадь – 7,57 мм<sup>2</sup>, периметр – 10,92 мм, длина – 4,43 мм, ширина – 2,33 мм), что характеризует эти семена как мелкие и, соответственно, содержащие малые количества масла.

Таким образом, исследованные метрические признаки семени (площадь, периметр, длина, ширина) не только являются показателями его качества, но и весьма удобным инструментом классификации и категоризации сортов льна масличного.

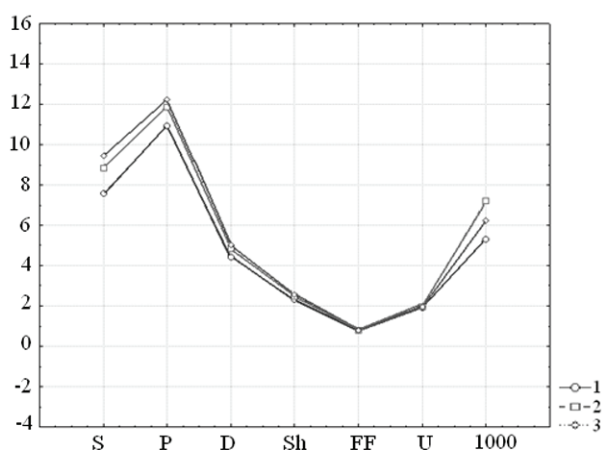


Рис. 4. Средние значения к-кластеров семян льна:  
S – площадь; P – периметр; D – длина;  
Sh – ширина; FF – фактор формы семени;  
U – удлинение; 1000 – масса 1000 семян

**Заключение.** Результаты исследования позволили выявить зависимости между линейными характеристиками семян, элементарных волокон и критериями продуктивности льна культурного. Полученные данные свидетельствуют об эффективности использования компьютерной морфометрии для проведения сравнительного анализа и скрининга уникальных генотипов льна культурного.

Кластеризация по методу k-средних позволила выявить генотипы, наиболее перспективные для хозяйственного использования в текстильной промышленности (Блакит, А-29, Славный 82) и для производства масла (Deer Pink, Flanders, Gold Flax, McGregor, SU-1-10, Linota, K-5827, Somme, Omega, Воронежский, K-2398, Atalante, K-6570, Л-6582).

### Литература

1. Hamilton, I. Linen / I. Hamilton // Textiles. – 1986. – Vol. 15, № 1. – P. 30–34.
2. Sharma, H. Enzyme treatment of flax / H. Sharma, C. Van Sumere // Genet Eng. Biotechnol. – 1992. – Vol. 12, № 1. – P. 19–23.

3. Sharma, H. The biology and processing of flax / H. Sharma, C. Van Sumere; in eds. C. Van Sumere. – Belfast, Northern Ireland: M Publ., 1992. – 216 p.

4. 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, № 3. – P. 231–243.

5. 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, № 1. – P. 77–90.

6. 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, № 3. – P. 263–272.

7. 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.

8. AutoScan: методическое руководство к программному пакету [Электронный ресурс]. – PDF-документ (5,72 Мб). – ЗАО «Спектроскопические системы», 2002.

9. Himmelsbach, D. S. FT-IR microspectroscopic imaging of flax (*Linum usitatissimum* L.) stems / D. S. Himmelsbach, S. Khalili, D. E. Akin // Cell. Mol. Biol. – 1998. – Vol. 44, № 1. – P. 99–108.

10. Wang, H. M. Evaluation of the fineness of degummed bast fibers / H. M. Wang, X. Wang // Fibers and Polymers. – 2004. – Vol. 5, № 3. – P. 171–176.

11. Identification and measurement of convolutions in cotton fiber using image analysis / J. Han Young [et al.] // Artificial Intelligence Review. – 1998. – Vol. 12, № 1–3. – P. 201–211.

12. Shatadal, P. Identifying damaged soybeans by color image analysis / P. Shatadal, J. Tan // Appl. Eng. Agri. – 2003. – Vol. 19, № 1. – P. 65–69.

Е. В. Феськова, аспирант; В. Н. Леонтьев, доцент;  
В. В. Титок, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси

### СЕМЕНА ЛЬНА МАСЛИЧНОГО СОРТА СОЛНЕЧНЫЙ – ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Flaxseed of 2006 year's harvest Solnechny from the collection of the Institute of Genetics and Cytology of National Academy of Sciences of Belarus and the sample quantity of the biological preparation based on lignans from flaxseed Solnechny were investigated. Quantity of SDG, fatty acids, oil, proteins and mineral components were determined in this flaxseed cultivar. During the research it was shown that flaxseed Solnechny has the optimal ratio of unsaturated fatty acids and SDG. The study of antitumoral activity of the biological preparation was carried out. It was established that the quantity of adenomas in lungs decreased on 24,4% under the action of SDG.

**Введение.** Семена льна использовали в пищу еще с древних времен. В последние дни к ним возрос интерес в области диетического питания. Льняное семя – один из самых богатых источников  $\alpha$ -линоленовой кислоты, растворимых волокон, а также основной источник диетических фенольных соединений, называемых лигнанами. Среди лигнанов секоизоларичицирезинола диглюкозид (SDG) (рис. 1) является самым распространенным [1]. SDG – один из основных предшественников лигнанов млекопитающих энтеролактона и энтеродиола, который играет важную роль в защите от гормонозависимых видов рака (рак молочной железы, рак простаты, рак щитовидной железы и т. д.), а также от ряда других заболеваний (атеросклероз, остеопороз, диабет и т. д.).

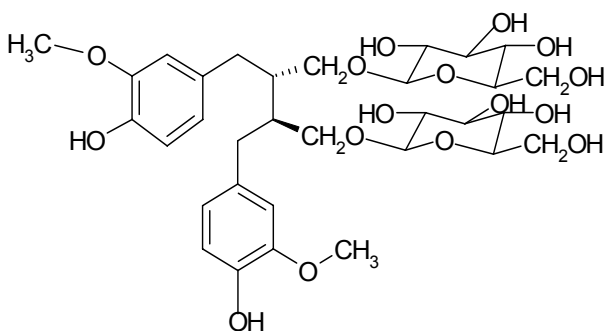


Рис. 1. Структура секоизоларичицирезинола диглюкозида

Настоящая работа посвящена анализу льна масличного белорусской селекции сорта Солнечный, а также определению противоопухолевой активности опытной партии фитопрепарата на основе SDG из оболочек семян данного сорта.

**Основная часть.** Объектом исследования были семена льна масличного сорта Солнечный урожая 2006 г. из коллекции Института генетики и цитологии НАН Беларуси и опытная партия фитопрепарата на основе SDG из семян льна масличного сорта Солнечный.

Состав минеральных компонентов семян льна масличного (табл. 1) определяли в зольном остатке на сканирующем электронном микро-

скопе JSM-5610 LV с системой электронно-зондового энергодисперсионного химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония).

Таблица 1

Состав минеральных компонентов льна  
масличного сорта Солнечный

| Элемент | Содержание, мас. % |
|---------|--------------------|
| Mg      | $7,37 \pm 0,18$    |
| Al      | $0,33 \pm 0,20$    |
| Si      | $0,18 \pm 0,20$    |
| P       | $18,94 \pm 0,23$   |
| S       | $0,47 \pm 0,23$    |
| K       | $28,33 \pm 0,13$   |
| Ca      | $3,24 \pm 0,21$    |
| Cu      | $1,44 \pm 0,66$    |
| Zn      | $1,40 \pm 0,82$    |

Белок в семенах льна масличного определяли термогравиметрическим методом. Данный способ основан на процессе изменения массы образца в зависимости от температуры с выделением газообразных продуктов и заключается в том, что при термодеструкции микрообразцов запасных веществ семядоли с зародышем без кожуры в интервале температур 230–370°C распадаются протеины и по кривым потери массы рассчитывают содержание белка в образце. Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе TA-4000 (модуль ТГ-50) (Mettler Toledo Instruments, Швейцария) при скорости нагревания 5°C/мин и расходе воздуха 200 мл/мин. Содержание белка в образце вычисляли при помощи программного обеспечения STAR<sup>®</sup>. По данным термогравиметрического анализа в семенах льна масличного сорта Солнечный содержится 24% белка.

Для определения удельного содержания SDG в семенах льна масличного были разработаны методики его выделения, а также идентификации и анализа с помощью хромато-масс-спектрометрии [2].

Экстракцию и определение жирных кислот осуществляли по модифицированному способу Welch. Микронавески размельченных семян (6–8 мг) помещали в раствор 2%-ной серной кислоты



в абсолютном метаноле. В качестве внутреннего стандарта использовали маргариновую кислоту ( $C_{17:0}$ ;  $1,35 \text{ мг/см}^3$ ). Образцы помещали в стеклянные ампулы ( $1 \text{ см}^3$ ), которые запаивали на газовой горелке. Гидролиз липидов с одновременным метилированием жирных кислот вели при  $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Затем ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и экстрагировали метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) гексаном ( $0,5 \text{ см}^3$ ). МЭЖК разделяли методом газожидкостной хроматографии (рис. 2) с использованием газового хроматографа HP 4890D (Hewlett-Packard, США), оснащенного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Innowax  $0,32 \text{ мм} \times 30 \text{ м} \times 0,5 \text{ мкм}$ . В качестве неподвижной фазы использовали полиэтиленгликоль. Анализ проводили при скорости потока гелия  $26 \text{ см/с}$ , температуре колонки  $220^\circ\text{C}$ , инжектора и детектора –  $250^\circ\text{C}$ . Объем вводимой пробы –  $1 \text{ мкл}$ . Йодное число оценивали с учетом содержания в пробах пальмитолеиновой, олеиновой, линолевой,  $\alpha$ -линоленовой, эйкозеновой и эруковой кислот (табл. 3) [3].

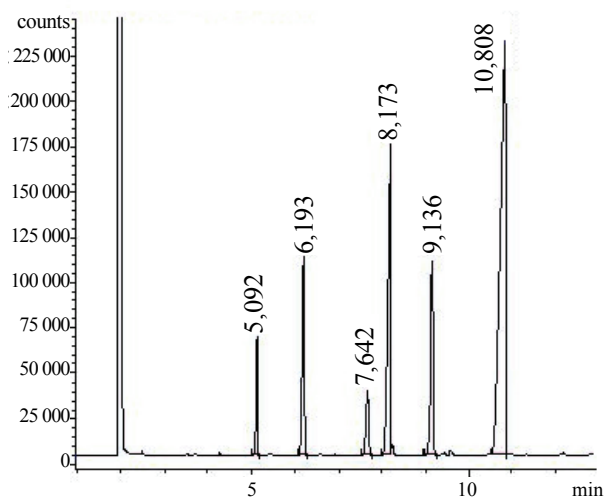


Рис. 2. Хроматограмма разделения метиловых эфиров жирных кислот из масла семян льна масличного сорта Солнечный

Содержание SDG, жирных кислот и масла в семенах льна масличного сорта Солнечный приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что семена льна масличного белорусской селекции сорта Солнечный обладают оптимальным соотношением ненасыщенных жирных кислот и SDG. Данный сорт может быть использован в качестве сырья для получения фитопрепарата, обладающего антиоксидантным и антиаллергенным действием.

Для определения кислотного и перекисного чисел использовали льняное масло, полученное отжимом семян льна масличного сорта Солнечный.

Таблица 2

**Содержание SDG, жирных кислот и масла в семенах льна масличного сорта Солнечный**

| Показатель                                        | Содержание |
|---------------------------------------------------|------------|
| SDG, мг/г                                         | 11,290     |
| Пальмитиновая кислота $C_{16:0}$ , %              | 4,85       |
| Стеариновая кислота $C_{18:0}$ , %                | 4,12       |
| Олеиновая кислота $C_{18:1(n-9)}$ , %             | 23,30      |
| Линолевая кислота $C_{18:2(n-6)}$ , %             | 14,93      |
| $\alpha$ -Линоленовая кислота $C_{18:3(n-3)}$ , % | 50,14      |
| Масло, %                                          | 43,5       |

Кислотное число определяли по ГОСТ 5476-80 [4], перекисное число – по ГОСТ 26593-85 [5]. В табл. 3 представлены данные о значениях кислотного, перекисного и йодного чисел льняного масла из семян льна масличного сорта Солнечный.

Таблица 3

**Показатели качества льняного масла из семян льна масличного сорта Солнечный**

| Показатель                                   | Значение |
|----------------------------------------------|----------|
| Кислотное число, мг КОН/г                    | 1,26     |
| Перекисное число, ммоль/кг ( $1/2\text{O}$ ) | 3,20     |
| Йодное число, отн. ед.                       | 182,2    |

Для определения противоопухолевой активности SDG из семян льна масличного сорта Солнечный была приготовлена опытная партия фитопрепарата, который представлял собой фракции оболочек семян. Содержание SDG в фитопрепарате составляло 1%. Анализ противоопухолевой активности выполняли на базе Института физиологии НАН Беларуси.

Исследования проводились на самках мышей высококорактовой линии Af. Данная линия характеризуется тем, что во второй половине жизни у интактных мышей возникают спонтанные опухоли легких, число которых увеличивается под действием мутагенных и канцерогенных факторов.

Препарат из оболочек семян льна масличного вводили мышам перорально за 5–6 ч до основного кормления в течение 1,5 мес. из расчета  $0,2 \text{ г}$  на мыш, что соответствует терапевтической дозе [6, 7]. Контрольным мышам препарат не вводили. Исследовали воздействие SDG при индуцированном и спонтанном канцерогенезе. В качестве канцерогена использовали этилкарбамат (уретан), вызывающий аденомы легких у мышей. Латентный период возникновения опухолей легких у мышей под влиянием уретана короток (видимые опухолевые узлы обнаруживаются уже через 2 мес. в легких у мышей высокочувствительной линии Af) [8–10]. Канцероген вводили мышам в дозе  $1,5 \text{ мг}$  на  $1 \text{ г}$  веса внутрибрюшинно. Через 4 мес. после введения уретана и через 7 мес. после начала эксперимента со спонтанным

канцерогенезом определяли среднее количество аденом легких на мышь.

В ходе исследования было установлено, что под действием SDG количество аденом в легких уменьшилось на 24,4% ( $7,69 \pm 0,96$  аденом на легкие одной мыши и  $10,46 \pm 1,93$  аденом на легкие одной мыши в опытной и контрольной сериях соответственно) (рис. 3).

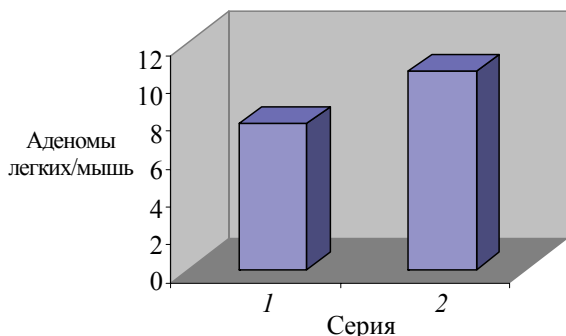


Рис. 3. Влияние SDG из оболочек семян льна на индуцированное опухолеобразование у мышей:  
1 – аденомы в легких мышей, получавших SDG с кормом;  
2 – контроль (аденомы intactных мышей)

При спонтанном опухолеобразовании у мышей линии Af не было выявлено различий в уровне образования аденом легких в опытной и контрольной сериях.

Полученные данные свидетельствуют о том, что фитопрепарат на основе SDG оказывает благоприятное воздействие на организм мышей высококорактовой линии Af, подавляя индуцированное канцерогеном опухолеобразование.

**Заключение.** Таким образом, был проведен анализ льна масличного отечественной селекции сорта Солнечный. Исследования показали, что данный сорт обладает оптимальным соотношением ненасыщенных жирных кислот и SDG. Фитопрепарат на основе SDG оказывает благоприятное воздействие на организм мышей высококорактовой линии Af,

подавляя индуцированное канцерогеном опухолеобразование.

## Литература

1. Meagher, L. P. Assessment of data on the lignan content of foods / L. P. Meagher, G. R. Beecher // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2000. – Vol. 13, № 6. – P. 935–947.
2. Биологически активные добавки на основе секоиизолярицирезинола диглюкозида из семян льна масличного / Е. В. Феськова [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органич. в-в.* – 2008. – Вып. XVI. – С. 181–183.
3. Welch, R. W. A micro-method for the estimation of oil content and composition in seed crops / R. W. Welch // *J. Sci. Food Agr.* – 1977. – Vol. 28, № 4. – P. 635–638.
4. Масла растительные. Методы определения кислотного числа: ГОСТ 5476-80. – Введ. 01.07.1981. – Минск: Госстандарт Беларуси, 1981. – 7 с.
5. Масла растительные. Метод измерения перекисного числа: ГОСТ 26593-85. – Введ. 01.01.1986. – Минск: Госстандарт Беларуси, 1986. – 5 с.
6. Flaxseed and its lignan and oil components reduce mammary tumor growth at a late stage of carcinogenesis / L. U. Thompson [et al.] // *Carcinogenesis*. – 1996. – Vol. 17. – P. 1373–1376.
7. Wang, C. Phytoestrogen concentration determines effects on DNA synthesis in human breast cancer cells / C. Wang, M. S. Kurzer // *Nutr. Cancer*. – 1997. – Vol. 28. – P. 236–247.
8. Prediction of carcinogenic potency from toxicological data / C. C. Travis [et al.] // *Mutat. Res.* – 1990. – Vol. 241. – P. 21–36.
9. Genotoxicity of ethyl carbamate (urethane) in Salmonella, yeast and human lymphoblastoid cells / P. Hubner [et al.] // *Mutat. Res.* – 1997. – Vol. 390. – P. 11–19.
10. Платонова, Г. М. Влияние тимина на возникновение аденом в легких мышей при действии уретана и N-гидроксиуретана / Г. М. Платонова, Е. Е. Погосянц // *Вопросы онкологии*. – 1969. – Т. 15, № 2. – С. 66–71.

Д. А. Дубарь, лаборант ИГиЦ НАН Беларуси;  
 С. В. Кубрак, мл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;  
 А. Е. Дернович, студентка; Д. В. Галиновский, мл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;  
 В. В. Титок, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси

### ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ЭНДО- $\beta$ -1,4-ГЛЮКАНАЗЫ В РАСТЕНИЯХ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

The main methods of measurement of endo- $\beta$ -1,4-glucanase is described, cup-plate test with plant extracts of fiber-flax cultivar K-65 is carried out. The necessity of previous purification of protein extract from minor stuff is approved. The main methods of protein purification are studied. Selected the most suit method of purification – gel-filtration with usage of Sephadex G100 gel.

**Введение.** Ферменты, относящиеся к классу эндо- $\beta$ -1,4-глюканаз (целлюлаз), встречаются во всех организмах, разрушающих целлюлозу или использующих ее в метаболизме. Целлюлаза гидролизует  $\beta$ -1,4-гликозидные связи в некристаллической целлюлозе, образуя олигосахариды и целлобиозу [1]. Целлюлоза является самым распространенным полимером растительного происхождения. Несмотря на то, что это регулярный полимер глюкозы, соединенной  $\beta$ -1,4-гликозидными связями, механизм его синтеза до конца не изучен. В растительной клетке макромолекулы целлюлозы объединены в микрофибриллы, входящие в состав клеточной стенки. В настоящее время процессы синтеза целлюлозы и сборки микрофибрилл активно изучаются во всем мире.

На данный момент известны только основные участники биосинтетического процесса, остаются невыясненными механизмы регуляции биохимических стадий синтеза целлюлозы, ее отложения и сборки, взаимодействия компонентов, обеспечивающих клетку функционально активной стенкой. В связи с важностью и многочисленностью выполняемых целлюлозой функций сборка клеточных стенок требует чувствительной, синхронизированной системы сигналов, ферментов и строительных блоков. Удобными объектами для изучения биосинтеза целлюлозы и образования клеточной стенки являются организмы, обладающие специфическими особенностями целлюлозного синтеза. Растения льна-долгунца характеризуются развитой флоэмной тканью, которая состоит из высокоспециализированных лубяных волокон, выполняющих механическую функцию. Клеточные стенки льняного волокна на 90% состоят из микрофибрилл целлюлозы, которые имеют кристаллические и аморфные области. В кристаллических областях молекулы целлюлозы четко ориентированы друг относительно друга, а в аморфных областях они не имеют строгой структуры.

В процессе биосинтеза целлюлозы участвуют крупные ферментные комплексы, компонентом которых может являться эндо- $\beta$ -1,4-глюканаза [2]. Основные закономерности действия этого фер-

мента являются общими для всех групп организмов, но в отличие от бактериальных и грибных  $\beta$ -глюканаз, растительные ферменты обладают более сложной регуляцией и механизмом действия [3–5]. Некоторые целлюлазы экспрессируются только в момент созревания плодов или опадания листьев [6]. Экспрессия других эндоглюканаз активируется при прорастании семян, росте гипокотилей и coleoptилей, что указывает на возможную роль данных ферментов в сборке и коррекции полисахаридов клеточной стенки [7, 8].

Изучение целлюлаз связано со специфическими проблемами – естественный субстрат нерастворим и состоит из структурно различных участков (аморфных и кристаллических областей), кроме того, множество экзо- и эндоглюканаз работают совместно в комплексе и имеют сложную систему регуляции. Изучение целлюлазного комплекса растений связано также с трудностями выделения, очистки и определения биохимических характеристик эндоглюканаз [9, 10].

Наиболее изученными являются целлюлазы грибного и бактериального происхождения, для исследования  $\beta$ -глюканаз грибов вида *Trichoderma* используются различные способы: определение редуцированных сахаров, вискозиметрический метод и чашечный метод.

Для определения редуцированных сахаров в качестве субстратов рекомендовано применять фильтровальную бумагу, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) или гидроксиэтилцеллюлозу. Нерастворимый субстрат либо раствор субстрата известной концентрации обрабатывается определенное время при подходящей температуре раствором целлюлазы. После инкубации в раствор добавляется динитросалициловая кислота для определения концентрации глюкозы по оптической плотности при 540 нм [11].

Определение редуцированных сахаров можно также осуществлять с помощью метода Шомоды – Нельсона, в котором используются те же принципы, но другие реагенты и спектрофотометрия проводится при 520 нм. Этот способ является более трудоемким из-за сложных реагентов, но и более точным – он позво-

ляет определить 5–100 мкг глюкозы в 4 мл раствора [12]. На основании полученных данных рассчитывали активность фермента по уравнениям, различным для каждого субстрата.

Количественное определение активности целлюлазы может быть проведено и с помощью вискозиметрического метода. Этот способ основан на изменении вязкости раствора КМЦ при ее расщеплении глюканазами. Сначала измеряют скорость истечения необработанного раствора КМЦ, вычисляют степень вязкости, затем в раствор добавляется целлюлаза и инкубируется определенное время. По разнице степени вязкости, через скорость истечения, контрольного и опытного образцов находится активность целлюлазы.

Качественное определение целлюлазы основано на связывании определенных красителей с субстратом, в частности с КМЦ. В качестве красителей могут быть использованы Конго красный, гексадецилтриметил аммоний бромид или йод Грама [13]. Наиболее доступным и простым является чашечный метод – на среду с КМЦ наносится раствор целлюлазы и через некоторое время обрабатывается красителем. Активность целлюлазы проявляется как зона просветления, так как краситель не связывается с продуктами распада целлюлозы. Для определения изоферментов целлюлаз проба может быть разделена с помощью электрофореза в полиакриламидном геле по Лэммли [14] с SDS.

Цель данного исследования состояла в подборе наиболее удобного и доступного метода и адаптации его для определения активности именно растительных эндоглюканаз. Из вышеописанных способов нами был выбран чашечный метод определения активности целлюлазы.

**Основная часть.** В качестве объекта исследования применяли растения льна-долгунца сорта К-65. Для качественного определения активности целлюлазы использовали чашечный тест, разработанный для определения целлюлаз микроорганизмов [15].

Для стимуляции экспрессии эндо- $\beta$ -1,4-глюканазы 5-суточные проростки льна обрабатывали 0,1%-ной 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой (синтетический аналог ауксина). В опытах использовали обработанные и необработанные растения и 1%-ный раствор целлюлазы *Trichoderma viride* ( $U / mg = 1,8$ ) в качестве контроля. В чашку Петри заливали раствор 1,4%-ной агарозы и 0,6%-ный раствор КМЦ в соотношении 1 : 1. Для анализа применяли проростки на 3 сут после обработки. Навеску проростков (200 мг) фиксировали в жидком азоте и растирали в ступке. После отмерзания добавляли 400 мкл экстракционного буфера 1 (натрий-фосфатный буфер 20 мМ, рН = 6,2, содержащий 2,5% глицерина). Центрифугировали 15 мин при 13 000 об/мин. Супернатант использовали для определения буфером

растворимой целлюлазы (целлюлаза 1). Для получения буферо-нерастворимой целлюлазы (целлюлаза 2) осадок ресуспензировали с 200 мкл экстракционного буфера 2 (натрий-фосфатный буфер 20 мМ, рН = 6,2, содержащий 2,5% глицерина и 1 моль хлорида натрия). На гель наносили по 10 мкл экстрактов и контроля. Инкубировали 3 ч при 35°C. Наливали 0,1%-ный раствор красителя Конго красный на 30 мин. Добавляли 20–30 мл 1 М хлорида натрия на 10 мин для выявления зон энзиматической активности. В некоторых случаях приливали 1%-ную уксусную кислоту для изменения рН среды и более выраженной окраски.

Результаты чашечного теста с использованием растительных экстрактов представлены на рис. 1.

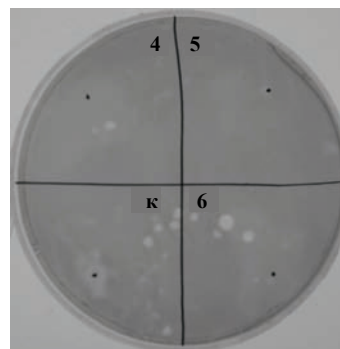


Рис. 1. Сектора 4, 5, 6 – растительные экстракты, сектор к – контроль

Пятна растительных экстрактов значительно отличались от контроля по форме, интенсивности и цвету. Контроль проявлялся как бледная зона просветления, а растительные экстракты как желтые пятна неправильной формы. Появление желтой окраски, вероятно, обусловлено не ферментативной активностью целлюлазы, а некоторым компонентом растительного экстракта. Для проверки этого предположения был проведен следующий опыт: из системы фермент – субстрат была исключена КМЦ (рис. 2).

В результате на чашке с КМЦ наблюдались ярко выраженные зоны во всех секторах, а на чашке без КМЦ, где отсутствовал субстрат для активности фермента, проявилась окраска только растительных экстрактов (рис. 2, сектора 1–4).

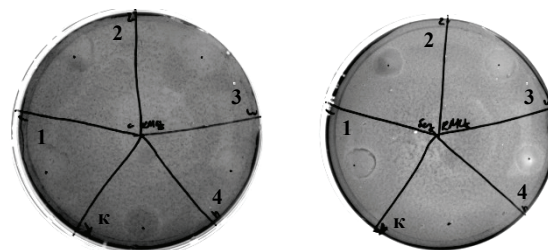


Рис. 2. Чашка слева содержит гель с КМЦ, справа – гель без КМЦ. Сектора 1, 2, 3, 4 – растительные экстракты, сектор к – контроль

Первым шагом в модификации методики было применение различных способов очистки экстрактов и определение их эффективности. На чашку без КМЦ наносили неочищенный экстракт, экстракты, очищенные различными методами, и контроль. Экстракты очищали хлороформом или поливинилпирролидоном. После инкубации экстрактов на агарозном геле без КМЦ неочищенный экстракт показал яркую окраску, а целлюлаза никак не выявлялась. В результате обработки поливинилпирролидоном появилось розовое окрашивание, а хлороформ лишь снизил яркость окраски. Ни один из вышеперечисленных методов не позволял очистить экстракт без дополнительных цветовых эффектов. Далее использовали метод гель-фильтрации для очистки фермента.

Растительный экстракт пропускали через колонку, заполненную гелем Sephadex G100, и наносили на среду без КМЦ, при этом окрашивания не наблюдалось. Поскольку гель Sephadex G100 пропускает молекулы массой до 100 кДа, а исследуемые целлюлазы имеют массу 50–70 кДа, следовательно, фермент должен проходить через гель.

**Заключение.** Таким образом, чашечный метод является простым и наглядным способом качественного определения активности целлюлазы, но для определения растительных  $\beta$ -глюканаз необходимо проводить очистку экстрактов методом гель-фильтрации.

### Литература

1. Рабинович, М. Л. Прогресс в изучении целлюлолитических ферментов и механизм биodeградации высокоупорядоченных форм целлюлозы / М. Л. Рабинович, М. С. Мельник // Успехи биологической химии. – 2000. – Т. 40. – С. 205–266.
2. Organization of cellulose synthase complexes involved in primary cell wall synthesis in *Arabidopsis thaliana* / T. Desprez [et al.] // PNAS. – 2007. – Vol. 104, № 39. – P. 15572–15577.
3. Divne, C. The three-dimensional crystal structure of the catalytic core of cellobiohydrolase I from *Trichoderma reesei* / C. Divne, T. A. Jones // Science. – 1994. – Vol. 265. – P. 524–528.
4. Henrissat, B. Structural and sequence-based classification of glycoside hydrolases / B. Henrissat, G. Davies // Curr. Opin. Struct. Biol. – 1997. – Vol. 7. – P. 637–644.
5. Reverbel-Leroy, C. The processive endocellulase CelF, a major component of the *Clostridium cellulolyticum* cellulosome: purification and characterization of the recombinant form / C. Reverbel-Leroy, S. Pages // J. Bacteriol. – 1997. – Vol. 179. – P. 46–52.
6. Varghese, J. N. Three-dimensional structures of two plant beta-glucan endohydrolases with distinct substrate specificities / J. N. Varghese // Proc. Natl. Acad. Science. – 1994. – Vol. 91, № 7. – P. 2785–2789.
7. Melhej, M. Towards Understanding the Role of Membrane-bound Endo- $\beta$ -1,4-glucanases in Cellulose Biosynthesis / M. Melhej // Plant Cell Physiol. – 2002. – Vol. 43(12). – P. 1399–1406.
8. Campillo, E. Multiple endo-1,4-beta-D-glucanase (cellulase) genes in *Arabidopsis* / E. Campillo // Curr. Top. Dev. Biol. – 1999. – Vol. 46. – P. 39–61.
9. Hotchkiss, A. T. Evolution of the cellulosic cell wall in the *Charophyceae* / A. T. Hotchkiss, R. M. Brown // Cellulose and wood-chemistry and technology. – 1988. – Vol. 5. – P. 137–141.
10. Giddings, J. T. H. Visualization of particle complexes in the plasma membrane of *Micrasterias denticulata* associated with the formation of cellulose fibrils / J. T. H. Giddings, D. L. Brower, L. A. Staehelin // J. Cell Biol. – 1980. – Vol. 84. – P. 327–339.
11. Ghose, T. K. Measurement of cellulose activities / T. K. Ghose // Pure & Appl. Chem. – 1987. – Vol. 59, № 2. – P. 257–268.
12. Wood, T. M. Methods for Measuring Cellulase / T. M. Wood, K. M. Bhat // Methods in enzymology. – 1988. – Vol. 160. – P. 87–112.
13. A rapid and easy method for the detection of microbial cellulases on agar plates using Gram's iodine / R. C. Kasana [et al.] // Curr. Microbiol. – 2008. – Vol. 57. – P. 503–507.
14. Coral, G. Some properties of carboxymethyl cellulose of *Aspergillus niger* Z10 wild-type strain / G. Coral, B. Arian // Turk J. Biol. – 2002. – Vol. 26. – P. 209–213.
15. Mateos, P. F. Cell-associated pectinolytic and cellulotic enzymes in *Rhizobium leguminosarum biovar. trifolii* / P. F. Mateos // Appl. Environ. Microbiol. – 1992. – Vol. 58. – P. 1816–1822.

Е. В. Феськова, аспирант; В. Н. Леонтьев, доцент; И. М. Жарский, профессор

### КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕМЯН ЛЬНА МАСЛИЧНОГО

Flaxseed was investigated. The scheme of integrated processing of flaxseed was worked out. This processing consists in the following: separation the embryo from the hull before oil extraction. The marc after the oil extraction is defatted and can be used for flaxseed porridge preparation, riched of proteins, vitamins and mineral components. The hull fraction after the removing the residual quantity of oil and polysaccharides is dried, then granulated or milled and is used in order to receive biological preparation based on lignans with anti-allergenic and anti-oxidative properties. The polysaccharides can be used in bakery.

**Введение.** Лен – поистине универсальное и, без сомнения, одно из самых ценных технических растений. В последнее время льняное семя начинает играть все большую роль в мировом производстве продуктов питания.

Семена льна масличного богаты жирными кислотами, лигнанами, минеральными веществами (Ca, P, Cu, Fe, K, Mg, Na, Z и др.), протеинами, клейковиной, микроволокнами, витаминами (C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>), токоферолами (витамин E) и полисахаридами [1, 2].

Аминокислотный состав белков льняного семени аналогичен наблюдаемому в соевых белках, которые считаются наиболее питательными протеинами растительного происхождения. Пищевая ценность белка, представленного в льняном семени альбумином и глобулином, в балльной оценке (если казеин принять за 100 ед.) составляет 92 ед.

Клетчатка в льняном семени представляет собой нерастворимую и растворимую в воде фракции. Нерастворимая фракция клетчатки состоит из углеводов, таких как целлюлоза, и сложных полимерных соединений, таких как лигнины. Водорастворимой фракцией клетчатки льняного семени является, в первую очередь, растительная клейковина (7–10%). Обе формы клетчатки ценны в качестве пищевых компонентов из-за их физиологического действия (способствуют работе кишечника, уменьшают атеросклероз и липодемические отложения). На клетчатку приходится примерно 28% сухой массы необезжиренного льняного семени [1].

Токоферолы являются самыми сильными жирорастворимыми антиоксидантами. Кроме того, токоферолы (витамин E) играют важную роль в защите клеток от окислительной атаки свободных радикалов. Суточная потребность взрослого человека в витамине E составляет 10 мг [3].

Льняное семя богато жирами, и поэтому весьма ценно. Жиры представляют собой трехзамещенные производные глицерина. Уникальность льняного масла заключается в высоком содержании  $\alpha$ -линоленовой кислоты – незаменимой жирной кислоты человека.  $\alpha$ -Линоленовая кислота способствует осуществлению важных биологических функций в организме человека, что и объясняет большой интерес медиков к семенам льна масличного.

Полиненасыщенные незаменимые жирные кислоты (ПНЖК) ( $\alpha$ -линоленовая и линолевая кислоты) являются предшественниками длинноцепочечных ПНЖК человеческого организма и входят в состав практически всех цитоплазматических мембран.  $\alpha$ -Линоленовая кислота – предшественник кислот, участвующих в регенерации сосудистой системы человеческого организма (эйкозанпентаеновая кислота) и в росте и развитии мозга (докозангексаеновая кислота). Линолевая кислота метаболизирует в организме в арахидоновую кислоту. Баланс  $\alpha$ -линоленовой и линолевой кислот важен для гомеостаза и нормально развития человеческого организма [1].

Отличительной чертой семян льна масличного является высокое содержание лигнанов по сравнению со всеми зерновыми, бобовыми, овощами и фруктами [4, 5]. Лигнаны – это фенольные соединения, в частности димеры, содержащие дибензо-бутановую группу и относящиеся к классу фитоэстрогенов, т. е. веществ растительного происхождения, проявляющих эстрогеноподобную активность в организме человека. Лигнаны также обладают антиаллергенными свойствами и мощным антиоксидантным действием [1, 6].

Льняное семя состоит из трех слоев: семядоли, эндоспермы и спермодермы. Масло в основном содержится в семядолях и эндосперме, в то время как лигнаны и смесь растворимых камедей, состоящей в основном из полисахаридов, – в спермодерме [7, 8].

Полисахариды из льняного семени имеют сходство с гуммиарабиком, трагокантовой камедью и применяются в пищевой промышленности как усиливающие вязкость агенты и как стабилизаторы коллоидных растворов [7, 9].

Традиционно из льняного семени получают масло и муку и не подвергают семена обрушиванию перед экстракцией масла, поскольку это приводит к ухудшению качества масла из-за остатков слизиобразующих веществ [10]. Льняная мука является не очень хорошим пищевым продуктом по причине высокого содержания волокон из оболочек семян льна. В связи с этим целесообразным считается комплексная переработка льняного семени для пищевой промышленности.

Настоящая работа посвящена разработке схемы комплексной переработки семян льна масличного.



**Основная часть.** Объектом исследования были семена льна масличного.

Нами была разработана схема комплексной переработки семян льна масличного (рисунок).

Семена льна масличного должны поступать на переработку очищенные и соответствовать ГОСТ 10852-76 [11].

Для улучшения качества масла и концентрирования фракции лигнанов, локализованных в оболочках семян льна масличного [8, 12], на первой стадии осуществляют отделение

оболочек от семядолей размалыванием семян на мельнице в течение 1–3 мин, просеиванием через сита с различным диаметром отверстий и последующим провеиванием. При провеивании легкая фракция (грубая фракция оболочек) уносится с потоком воздуха, а тяжелая фракция (семядоли) остается. Из фракции семядолей отжимом вырабатывают льняное масло. Около 20% льняного масла получают при холодном отжиме и еще почти 10% – горячим отжимом.

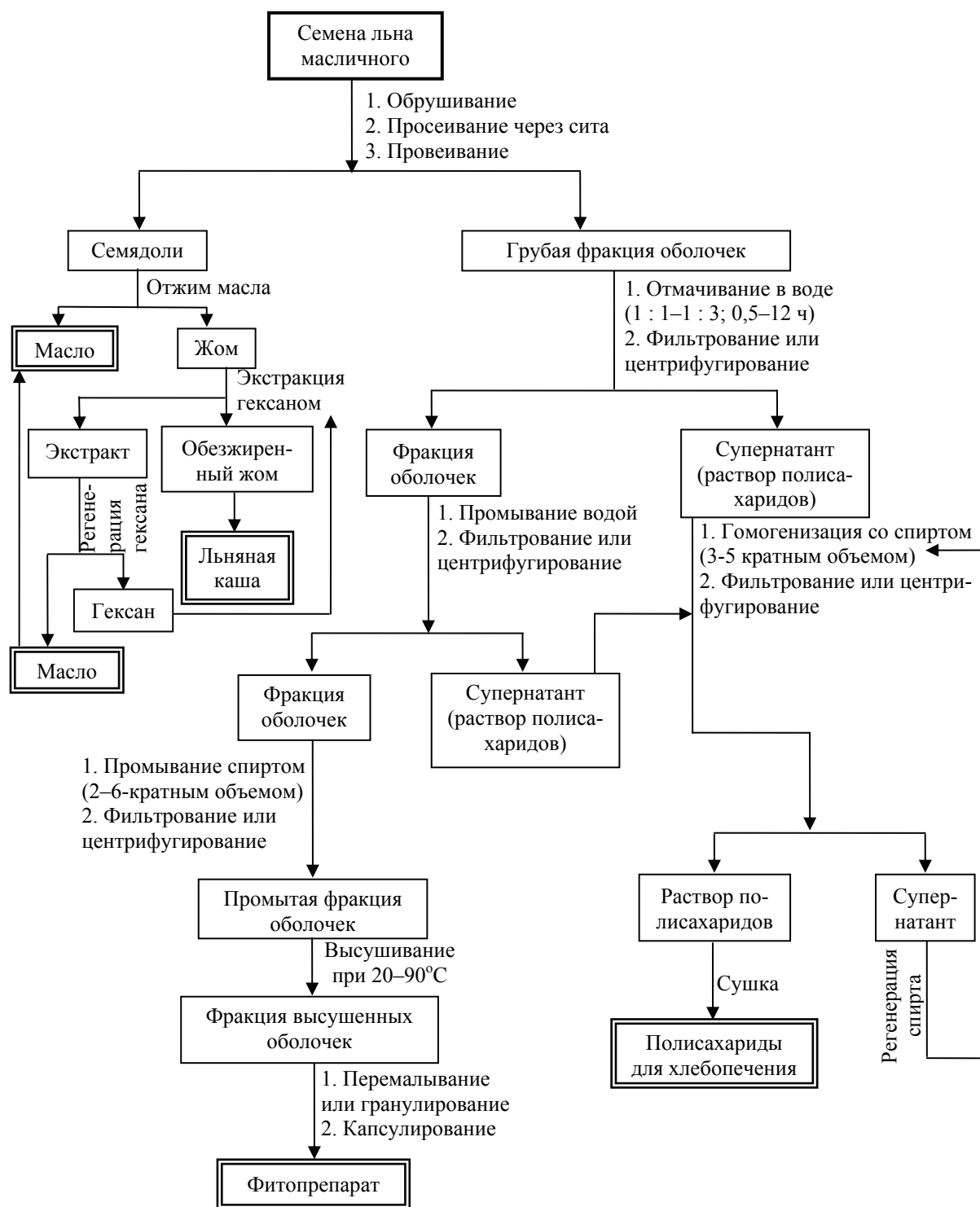


Рисунок. Схема комплексной переработки семян льна масличного



Образующийся жом обезжиривают гексаном, высушивают и используют для приготовления льняных каш, содержащих большое количество белка, минеральных элементов и витаминов. Гексан регенерируют и повторно используют.

Полученную фракцию оболочек подвергают воздействию воды в соотношении 1 : 1–1 : 3. При этом полисахариды из оболочек семян льна переходят в раствор. Затем фракцию оболочек отделяют от раствора полисахаридов фильтрованием либо центрифугированием, промывают водой, а затем изопропиловым спиртом (2–6-кратным объемом). Фракцию оболочек, очищенную от полисахаридов, высушивают, гранулируют либо измельчают и используют для производства фитопрепарата, обладающего антиаллергенными и антиоксидантными свойствами. Измельчение высушенной фракции оболочек необходимо для лучшего протекания гидролиза и высвобождения лигнанов в организме человека.

Раствор полисахаридов обрабатывают изопропиловым спиртом (3–5-кратным объемом) для осаждения полисахаридов, фильтруют либо центрифугируют. Спирт регенерируют и повторно используют в цикле. Полисахариды высушивают и применяют в пищевой промышленности, в частности в хлебопечении.

**Заключение.** Таким образом, нами разработана схема комплексной переработки семян льна масличного, позволяющая получить четыре ценных пищевых продукта: льняное масло, льняную кашу, богатую белком, минеральными элементами и витаминами, фитопрепарат с антиаллергенными и антиоксидантными свойствами и полисахариды для хлебопечения.

### Литература

1. Зубцов, В. А. Льняное семя, его состав и свойства / В. А. Зубцов, Л. Л. Осипова, Т. И. Лебедева // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т. 46, № 2. – С. 14–16.

2. Oomah, B. D. Flaxseed is a functional food source / B. D. Oomah // J. Sci. Food Agric. – 2001. – Vol. 81. – P. 889–894.

3. Oomah, B. D. Tocopherols in flaxseed / B. D. Oomah, E. O. Kenaschuk, G. Mazza // J. Agric. Food Chem. – 1997. – Vol. 45, № 6. – P. 2076–2080.

4. Antinutrient effect of a mammalian lignan precursors from flaxseed / L. U. Thompson [et al.] // Nutr. Cancer. – 1996. – Vol. 26. – P. 159–165.

5. Westcott, N. D. Variation in flaxseed lignan concentration with variety, location and year, Proc. 56th / N. D. Westcott, A. D. Muir // Flax Inst. USA. – 1996. – Vol. 56. – P. 77–85.

6. Newairy, Al-Sayeda A. Protective role of flax lignans against lead acetate induced oxidative damage and hyperlipidemia in rats / Al-Sayeda A. Newairy, H. M. Abdou // Food and Chemical Toxicology. – 2009. – Vol. 47. – P. 813–818.

7. Oomah, B. D. Fractionation of flaxseed with a batch dehuller / B. D. Oomah, G. Mazza // Industrial Crops and Products. – 1998. – Vol. 9, № 1. – P. 19–27.

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. Mazza, G. Functional properties of flax seed mucilage / G. Mazza, C. G. Biliaderis // Journal of Food Science. – 1989. – Vol. 54, № 5. – P. 1302–1305.

10. Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil / Y.-L. Zheng [et al.] // Journal of the American Oil Chemists Society. – 2003. – Vol. 80, № 10. – P. 1039–1045.

11. Семена льна масличного. Промышленное сырье. Технические условия: ГОСТ 10852-76. – Введ. 01.07.1977. – Минск: Госстандарт Беларуси, 1977. – 2 с.

12. Oomah, B. D. Dehulling characteristics of flaxseed / B. D. Oomah, G. Mazza, E. O. Kenaschuk // Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie. – 1998. – № 29. – P. 245–250.

А. Н. Волкович, ассистент; С. А. Ламоткин, доцент; И. И. Глоба, доцент;  
Е. Д. Скаковский, зав. лабораторией ИФОХ НАН Беларуси;  
Л. Ю. Тычинская, ст. науч. сотрудник ИФОХ НАН Беларуси;  
О. А. Гайдукевич, мл. науч. сотрудник ИФОХ НАН Беларуси

### ИЗУЧЕНИЕ ЛИПИДОВ СЕМЯН ЯБЛОК И ЯГОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Phytogenesis fats – one of the basic sources of polynonsaturated fatty acids which concern irreplaceable components of a food and define biological efficiency of fat. As any of natural fats has ideal fatty acid no structure search of new sources of reception of specific fatty acids is actively conducted. In this work results of research fatty acid structure of oil of seeds of some grades of apples and berries are presented. The high maintenance linoleic acid in seeds of apples (about 60%) and linolenic acid in seeds of berries (14,6–27,9%), defined by methods of a gas chromatography and a nuclear magnetic resonance-spectroscopy is shown.

**Введение.** Роль жиров в организме человека трудно переоценить – это важнейший строительный материал для клеточных мембран. Жиры растительного происхождения – один из основных источников полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), которые относятся к незаменимым компонентам питания и определяют биологическую эффективность жира. Особое место в питании занимают так называемые эссенциальные жирные кислоты, представленные в пищевых продуктах двумя основными классами  $\omega$ -3 (линоленовая кислота) и  $\omega$ -6 (линолевая кислота). Жирные кислоты  $\omega$ -3, необходимые для жизнедеятельности человека, не вырабатываются организмом. Поэтому для поддержания здоровья, а также при лечении диабета, сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний назначаются диеты, богатые жирными кислотами  $\omega$ -3 [1].

Сырьем, традиционно используемым для производства растительных масел, богатых ПНЖК  $\omega$ -3, являются семена льна, рапса, сои, а ПНЖК  $\omega$ -6 – семена подсолнечника, кукурузы, сои, оливки. Однако ни один из природных жиров по своему жирнокислотному составу и свойствам не является идеальным и из вырабатываемых пищевой промышленностью растительных масел ни одно индивидуальное масло не удовлетворяет предъявляемым требованиям к оптимальному жирнокислотному составу. В рационе здорового человека соотношение линолевой и линоленовой кислот должно составлять 10 : 1, что соответствует уровню потребления линолевой кислоты – 10 г/сут, линоленовой – 1–3 г/сут. Поэтому специалисты разрабатывают функциональные жировые продукты с заданным оптимальным сочетанием жирных кислот. Для получения жировых продуктов с требуемым жирнокислотным составом применяется метод купажирования растительных масел, который позволяет получить пищевой продукт, сбалансированный по составу ПНЖК и имеющий приемлемые вкусовые характеристики. Используя комбинированные жировые системы на основе различных растительных масел, можно решить

проблему обеспечения функционального и сбалансированного питания населения [2].

Понятен поэтому повышенный интерес к новым источникам получения специфических жирных кислот, оказывающим благоприятное воздействие на здоровье человека. В ряде работ, например [3, 4], было изучено содержание жирных кислот в таких объектах, как черная смородина, дикорастущие плоды и ягоды. Показан разнообразный жирнокислотный состав масел, выделяемых из дикорастущих ягод, а в масле черной смородины обнаружено высокое содержание  $\gamma$ -линоленовой кислоты.

Эти результаты демонстрируют перспективность использования при производстве растительных масел нетрадиционного, в том числе местного, сырья, а также необходимость тщательного изучения жирнокислотного состава масел, получаемых из него.

Среди современных способов определения жирнокислотного состава наибольшее распространение получили хроматографические методы [5]. Наряду с этим все большую популярность приобретает ЯМР-спектроскопия, обладающая рядом достоинств, важных для анализа жирнокислотного состава продукции. В частности, анализ этим методом не требует дополнительной пробоподготовки и для анализа достаточно растворить жиросодержащий продукт в одном из стандартных дейтерированных растворителей и произвести запись спектров в количественном режиме. Зная химические сдвиги кислотной части глицеридов (иногда достаточно только олефиновой части), довольно просто идентифицировать и количественно определить состав ненасыщенной части этих глицеридов и тем самым установить вид масла или жира.

Существование современных спектрометров со сверхпроводящими магнитами дает возможность провести анализ на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в течение 10 мин, а наличие соответствующих навыков у оператора и табличных данных химических сдвигов соответствующих глицеридов позволяет обойтись без стандартных соединений [6].

Цель данной работы – исследование жирнокислотного состава масла, выделенного из семян яблонов различных сортов и ягод методами газовой хроматографии и ЯМР-спектроскопии.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны:

1) масла из семян яблок следующих сортов: антоновка, белый налив, малиновка, лесная, бетин шафранный, серуел, слава победителю, штрифель, телессааре;

2) масла, выделенные из семян костяники, ёшты, ежевики.

Масло из семян яблок и ягод было выделено экстракцией гексаном при комнатной температуре.

Для газохроматографического определения содержания жирнокислотного состава образцов проводили дериватизацию отобранных проб масла для получения летучих метиловых эфиров жирных кислот [7]. Для анализа отбирали 0,1 мкл полученной смеси. Анализ проводили на хроматографе HP 4890D, снабженном пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м; неподвижная жидкая фаза Innoswax; 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.

Для записи ЯМР-спектров 0,2 мл растительного масла растворяли в 0,3 мл  $\text{CDCl}_3$  и помещали в 5-миллиметровую ампулу.

Запись спектров проводилась в количественном режиме на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 125 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ .

Для идентификации сигналов компонентов масел из семян яблок и ягод были записаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  следующих жирных кислот: линолевой, олеиновой, линоленовой, пальмитиновой и стеариновой.

На рис. 1 в качестве примера приведены спектры ЯМР масла из семян яблок белый налив.

Как видно из рис. 1, а, спектр ПМР состоит из ряда линий. В области 5,2–5,4 м. д. наблюдаются сигналы олефиновых протонов и метиленового протона глицеринового остатка; 4,1–4,3 м. д. – область поглощения метиленовых протонов глицерина; 2,6–2,8 м. д. – область поглощения метиленовых протонов  $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$ -остатков линолевой и линоленовой кислот; около 2,3 м. д. – область поглощения всех метиленовых протонов, расположенных рядом с карбоксильной

группой; 1,9–2,1 м. д. – область поглощения всех метиленовых протонов, расположенных рядом с двойными связями; около 1,6 м. д. – область поглощения метиленовых протонов, расположенных рядом с предыдущими; 1,2–1,4 м. д. – область поглощения всех оставшихся метиленовых протонов; около 0,95 м. д. – область поглощения метильных протонов линоленовой кислоты; 0,8–0,9 м. д. – область поглощения метильных протонов насыщенных моно- и диненасыщенных триглицеридов кислот.

Химические сдвиги сигналов протонов соединений определялись по сигналу хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta = 7,27$  м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Как видно, ряд сигналов перекрывается, что ограничивает использование данных спектров для количественного анализа.

С этой точки зрения более информативным является спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ , представленный на рис. 1, б. Здесь легко идентифицируются сигналы непредельных кислот.

На рис. 2 представлены фрагменты спектров масла из семян костяники, ёшты и ежевики. Качественно спектры подобны. В них наблюдаются сигналы олеиновой, линолевой, линоленовой кислот. Однако интенсивности линий данных кислот существенно различаются, что свидетельствует о различном содержании данных кислот в объектах исследования. На спектре видно, что содержание линоленовой кислоты в масле из семян ёшты в 2–3 раза больше, чем в маслах из семян ежевики и костяники. Это количественно подтверждено данными, полученными хроматографическим методом, которые представлены в таблице (см. на с. 214). Анализ полученных результатов показывает, что масла из семян яблок и ягод богаты линолевой кислотой, содержание которой составляет от 33,9% в семенах ёшты до 69,3% в семенах ежевики.

При этом в семенах ёшты также наблюдается высокое содержание  $\alpha$ -линоленовой (27,97%) и присутствие  $\gamma$ -линоленовой кислоты (3,87%), существенное количество которой (3,19%) обнаружено и в семенах костяники.

По суммарному содержанию насыщенных и ненасыщенных жирных кислот можно отметить большое количество ненасыщенных кислот в сортах антоновка, белый налив, малиновка, лесная, бетин шафранный, серуел, слава победителю (88,58–90,18%) и чуть более высокое содержание в семенах ежевики и костяники – 92,37 и 92,10% соответственно.

**Закключение.** В работе показано, что спектроскопия ЯМР может использоваться для проведения качественного и количественного анализа липидов семян растений, при этом наблюдается хорошая корреляция с результатами ГЖХ.

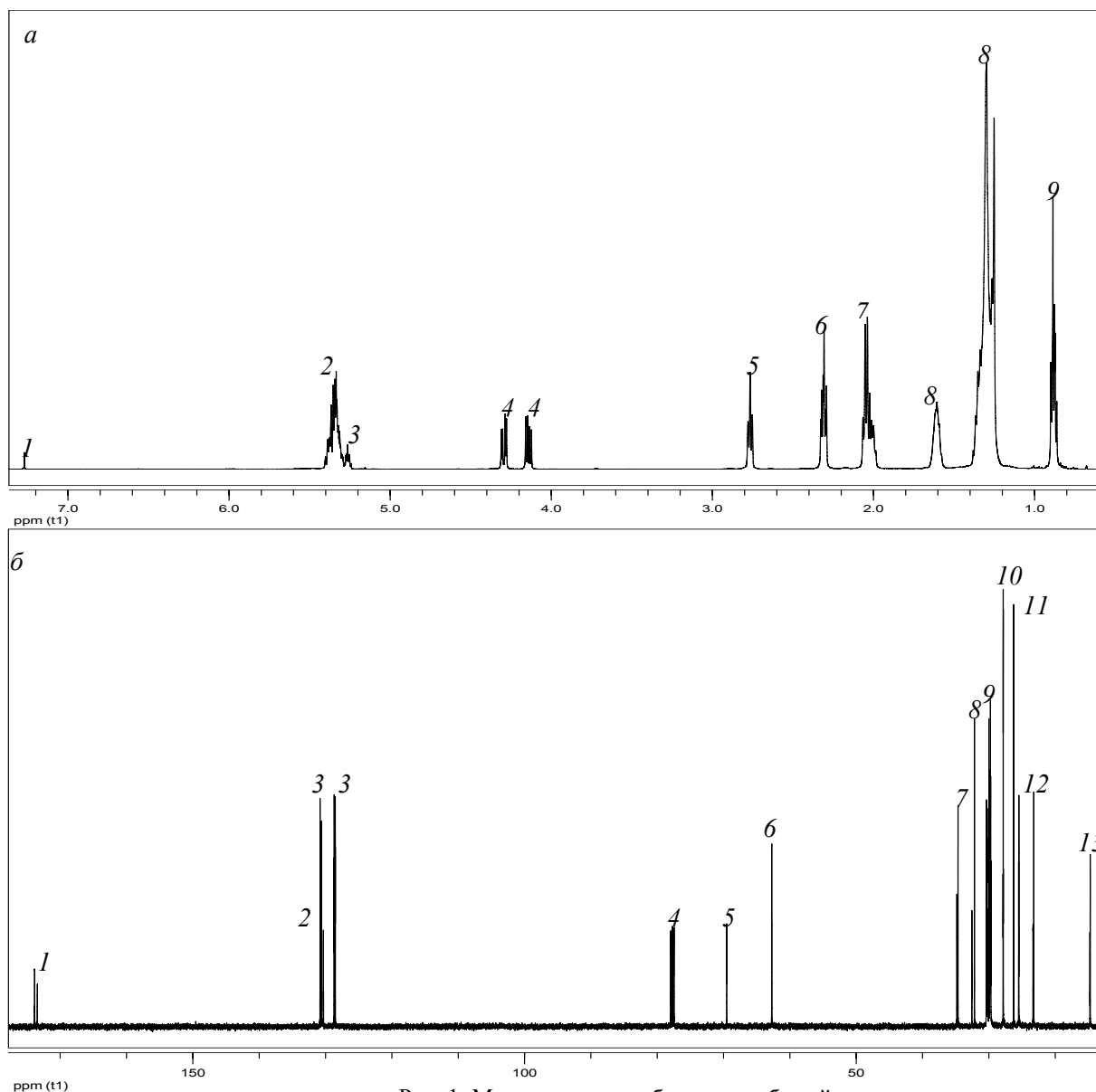


Рис. 1. Масло из семян яблок сорта белый налив:

*a* – спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :

- 1 –  $\text{CHCl}_3$  в  $\text{CDCl}_3$  (используемый растворитель); 2 – атомы H всех двойных связей;  
 3 –  $\text{CH}$ -группы глицерина; 4 –  $\text{CH}_2$ -группы глицерина;  
 5 –  $\text{CH}_2$ -группы, расположенные между двойными связями;  
 6 –  $\text{CH}_2$ -группы, соседние с группой  $\text{COOH}$ ; 7 –  $\text{CH}_2$ -группы, соседние с двойными связями;  
 8 – группы  $(\text{CH}_2)_n$ ; 9 –  $\text{CH}_3$ -группы кислот;

*б* – спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :

- 1 – карбоксильные группы; 2 – линолевая кислота; 3 – олеиновая кислота;  
 4 – хлороформ (растворитель); 5 –  $\text{CH}$ -группа глицеринового остатка;  
 6 –  $\text{CH}_2$ -группа глицеринового остатка; 7 – атомы  $\text{C}_2$  всех кислот;  
 8 – атомы  $\text{C}_{16}$  стеариновой, линолевой, олеиновой кислот; 9 – группы  $(\text{CH}_2)_n$  всех кислот;  
 10 – атомы  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{11}$  олеиновой и  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{14}$  линолевой кислот; 11 – атомы  $\text{C}_3$  всех кислот;  
 12 – атомы  $\text{C}_{17}$  стеариновой, линолевой, олеиновой кислот; 13 – атомы  $\text{C}_{18}$  всех кислот

Изучен жирнокислотный состав масел из семян растений, произрастающих на территории Республики Беларусь.

В исследованных образцах наблюдается высокое содержание линолевой кислоты в маслах из семян яблок, костяники и ежевики (порядка 60%), линоленовой кислоты – в маслах из семян ёшты и ежевики (14,6–27,9%), что по-

зволяет рассматривать эти объекты как новые источники получения специфических жирных кислот, оказывающих благоприятное воздействие на здоровье. В этих случаях, естественно, речь может идти о развитии малотоннажных специализированных предприятий и специальных технологий, обеспечивающих получение нативных масел.

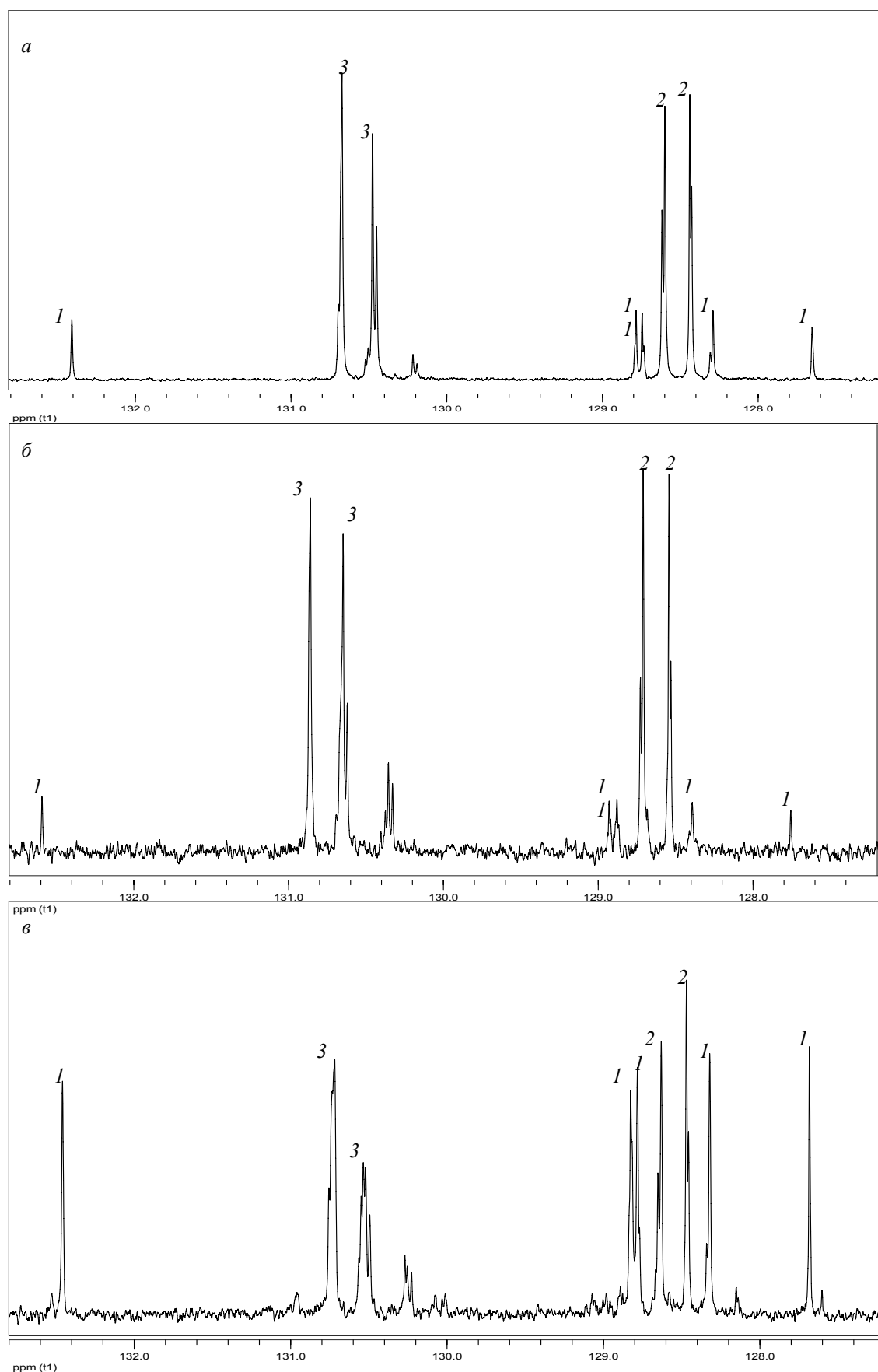


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  в  $\text{CDCl}_3$ :  
*a* – масла из семян ежевики; *б* – масла из семян костяники; *в* – масла из семян ёшты:  
*1* – линоленовая кислота; *2* – линолевая кислота; *3* – олеиновая кислота

Таблица

## Содержание жирных кислот в масле из семян яблок и ягод, % от общего содержания жира

| Жирные кислоты      | Антоновка | Белый налив | Лесная | Малиновка | Бетин шаф-<br>ранный | Серуел | Слава побе-<br>дителю | Штрифель | Телессааре | Ежевика | Ёшта  | Костяника |
|---------------------|-----------|-------------|--------|-----------|----------------------|--------|-----------------------|----------|------------|---------|-------|-----------|
| C <sub>8:0</sub>    | 0,04      | 0,14        | 0,03   | 0,19      | 0,03                 |        |                       | 0,04     | 0,06       | 0,12    | 8,39  | 0,82      |
| C <sub>10:0</sub>   | 0,06      |             |        |           | 0,03                 | 0,08   | 0,15                  | 0,22     |            |         |       |           |
| C <sub>12:0</sub>   |           |             |        |           |                      |        |                       |          |            | 0,01    |       |           |
| C <sub>14:0</sub>   |           |             |        |           |                      |        |                       |          |            |         | 0,09  | 0,07      |
| C <sub>15:0</sub>   |           |             |        |           |                      |        |                       |          |            | 0,01    | 0,06  |           |
| C <sub>16:0</sub>   | 6,94      | 7,30        | 6,85   | 6,89      | 6,42                 | 7,36   | 6,80                  | 5,56     | 5,32       | 3,63    | 7,13  | 1,91      |
| C <sub>16:1</sub>   |           |             |        |           |                      |        |                       |          |            | 0,05    | 0,12  | 1,08      |
| C <sub>17:0</sub>   | 0,07      |             |        |           |                      |        |                       |          |            |         | 0,08  |           |
| C <sub>18:0</sub>   | 2,05      | 2,04        | 1,75   | 2,09      | 1,66                 | 1,70   | 1,64                  | 1,33     | 1,21       | 1,65    | 1,64  | 1,08      |
| C <sub>18:1</sub>   | 25,70     | 24,13       | 26,82  | 27,62     | 27,76                | 22,22  | 25,17                 | 19,23    | 16,32      | 7,25    | 11,53 | 23,87     |
| C <sub>18:1</sub>   | 0,31      | 0,28        |        | 0,37      | 0,39                 | 0,30   | 0,34                  | 0,25     | 0,26       | 0,75    | 0,60  | 0,94      |
| C <sub>18:2</sub>   | 62,65     | 64,05       | 62,26  | 60,44     | 61,13                | 65,02  | 62,98                 | 47,26    | 47,44      | 69,26   | 33,90 | 56,87     |
| γ-C <sub>18:3</sub> |           |             |        |           |                      |        |                       |          |            |         | 3,87  | 3,19      |
| α-C <sub>18:3</sub> | 0,32      | 0,44        | 0,31   | 0,32      | 0,40                 | 0,53   | 0,48                  | 0,29     | 0,32       | 14,60   | 27,97 | 5,59      |
| C <sub>20:0</sub>   | 1,15      | 1,05        | 1,03   | 1,20      | 1,11                 | 1,28   | 1,14                  | 0,82     | 0,71       | 0,95    |       | 0,13      |
| C <sub>20:1</sub>   | 0,29      | 0,33        | 0,30   | 0,38      | 0,50                 | 0,52   | 0,46                  | 0,30     | 0,32       | 0,45    |       | 0,17      |
| C <sub>22:0</sub>   | 0,23      | 0,24        |        | 0,17      | 0,25                 | 0,14   | 0,23                  | 0,11     | 0,17       | 0,10    |       | 0,54      |
| C <sub>22:1</sub>   |           |             | 0,16   |           |                      |        |                       |          |            |         |       | 0,40      |

## Литература

1. Степанова, Л. И. Свойства жировых систем, выработанных на основе смесей растительных масел / Л. И. Степанова, Е. М. Мельников, Т. Г. Мальт // Масла и жиры. – 2002. – № 8. – С. 9.
2. Табакаева, О. В. Растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом / О. В. Табакаева, Т. К. Каленик // Масложировая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 21–22.
3. Красильников, В. Н. Перспективы развития технологии жиров и масел / В. Н. Красильников // Масла и жиры. – 2008. – № 9. – С. 2–4.
4. О'Брайен, Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
5. Жиры. Химический состав и экспертиза качества / О. Б. Рудаков [и др.]; под общ. ред. О. Б. Рудакова. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 312 с.
6. Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. / ИФМК УНЦ РАН; редкол.: Е. С. Шиховцева [и др.]. – Уфа, 2006. – Вып. XIII, Ч. II. – 498 с.
7. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418-96. – Введ. 01.01.98. – М.: Госстандарт, 1997. – 8 с.

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Statistical quality control is an effective method of monitoring a process through the use of control charts. Control charts enable the use of objective criteria for distinguishing background variation from events of significance based on statistical techniques. Much of its power lies in the ability to monitor both process center and its variation about that center. If the chart indicates that the process being monitored is not in control, the pattern it reveals can help determine the source of variation to be eliminated to bring the process back into control. The subject-matter of this work is the investigation of the statistical manageability of bread production through the instrumentality of quality control charts.

**Введение.** Производственный контроль – это основной элемент государственной системы обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов. Особую форму и содержание производственный контроль приобрел в последние годы при внедрении на предприятиях систем менеджмента качества [1] и безопасности [2]. Одним из основных требований этих систем является обеспечение прослеживаемости характеристик продукции для возможности оперативного регулирования технологического процесса и производства качественной и безопасной продукции.

Проблема текущего мониторинга качества продукции в процессе ее производства всегда остро стояла перед производителями. Если под мониторингом качества понимать не только непосредственную проверку пригодности выпускаемой продукции, но и наблюдение за тенденциями изменения качества в ходе производственного процесса, то поставленная задача представляется достаточно трудоемкой [3].

Особое место в решении подобных задач занимают статистические методы управления качеством, базирующиеся на количественной оценке различных параметров продукции. Понятие изменчивости процесса – это основа статистического управления производственным процессом. Изменчивость представляет собой неизбежные различия среди индивидуальных значений результатов процесса, их источники могут группироваться в два основных класса: обычные и особые причины.

К обычным причинам относят многочисленные источники изменчивости в процессе, которые имеют стабильное и повторяемое распределение во времени. Процесс находится в статистически управляемом состоянии или статистически управляем или контролируем, если источником его изменчивости являются только случайные (обычные) причины, а такую изменчивость процесса называют собственной.

Особые неслучайные причины отражают любые вызывающие факторы, которые воздействуют на процесс не всегда, т. е. они не присущи процессу. Применительно к производственному процессу такими непредсказуемыми и нестабильными причинами могут быть поломка инструмента, неправильная настройка станка и т. д.

Такой процесс называют статистически неуправляемым. Если все особые причины не выявить и не устранить, то они будут влиять на выход процесса непредсказуемым образом [4].

Одним из эффективных методов анализа работоспособности, стабильности и эффективности разнообразных процессов являются карты контроля качества, представляющие собой графическое и наглядное представление изменений среднего значения, характеристик разброса показателей качества процессов. Наблюдая за динамикой этих показателей, можно выявить разнообразные, в том числе и потенциально возможные нарушения хода процесса [3].

Многолетний опыт применения контрольных карт в промышленности [5–8], в том числе и пищевой отрасли при производстве сахара, молока, шоколада [9, 10], позволяет заключить, что контрольные карты могут быть использованы:

- 1) как сигнал о том, что в процессе произошло некоторое изменение, так и в качестве оценки величины изменения;
- 2) для получения оценок числа случаев в прошлом, когда в процессе возникали изменения, и установления на их основе причин, вызывающих эти изменения;
- 3) как меру качества продукции для классификации по периодам.

Однако для представления результатов процесса важно использовать именно тот набор контрольных карт, который наиболее полно соответствует собранным данным о процессе. Классификация контрольных карт часто осуществляется согласно типам величин, которые выбраны для отслеживания характеристик качества. Так, различают контрольные карты для непрерывных переменных ( $\bar{X}$ -,  $R$ -,  $S$ - и  $S^2$ -карты) и контрольные карты по альтернативному признаку ( $C$ - и  $Np$ -карты,  $U$ - и  $P$ -карты) [11].

Контрольные карты для количественного признака предпочтительны по ряду причин. Так, численное значение (например, значение жирности молока – 3,1%) содержит больше информации, чем регистрация альтернативных событий «да – нет» (например, жирность молока в допустимых пределах или вне допустимых пределов). Общие затраты



на измерения в некоторых случаях оказываются ниже, чем получение единицы данных в виде «да – нет», так как для получения достаточной информации о процессе зачастую требуется измерить меньшее число единиц продукции, чем при контроле по альтернативному признаку. В связи с этим происходит сокращение времени между изготовлением полуфабрикатов или других промежуточных продуктов и корректирующими действиями благодаря меньшему числу единиц, необходимых для проверки при принятии решения. Кроме того, улучшение процесса может быть оценено количественно, даже если все индивидуальные значения лежат внутри установленного допуска. Это важно для проведения анализа и дальнейшего непрерывного совершенствования процесса [12].

Имеющиеся литературные данные об использовании статистических методов в пищевой промышленности [9, 10] свидетельствуют о достаточности применения X- и R-карт при контроле производственных процессов данной отрасли. Преимущество использования данных карт заключается в их информативности, простоте построения и интерпретации.

После выбора контрольной карты и ее построения важным этапом является интерпретация, которая состоит в определении наличия особых причин, свидетельствующих о выходе процесса из-под контроля [13]. Так, каждая контрольная карта имеет контрольные границы и сигма-уровни, которые характеризуются (рис. 1):

- одним отклонением от среднего – пределы первого сигма-уровня;
- двумя отклонениями от среднего – пределы второго сигма-уровня;
- тремя отклонениями от среднего – пределы третьего сигма-уровня, они же контрольные границы.

Процесс является статистически неуправляемым, т. е. выявлено наличие особой причины, если имеет место один из следующих признаков:

1) одно или более наблюдений лежат за пределами контрольных границ – наиболее часто встречающийся признак. Используется для всех видов контрольных карт;

2) две из трех последовательных точек лежат за пределом второго сигма-уровня. Признак не применяется для R-карт;

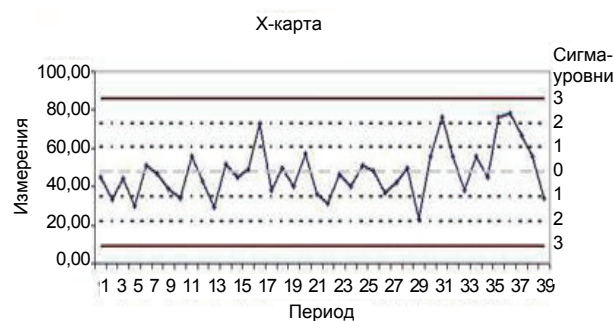


Рис. 1. Общий вид X-карты

3) четыре из пяти последовательных точек лежат за пределом первого сигма-уровня. Признак не используется для R-карт;

4) восемь или более точек подряд лежат по одну сторону от центральной линии. Применяется для всех видов контрольных карт;

5) шесть точек подряд выстроены в убывающем или возрастающем порядке. Используется для всех видов контрольных карт;

6) четырнадцать или более точек подряд последовательно колеблются вверх и вниз. Считая такие чередования, не следует принимать во внимание точки, которые повторяют предыдущее значение. Если подряд две точки имеют одинаковое значение, не считайте вторую точку. Признак применяется для всех видов контрольных карт;

7) пятнадцать или более последовательных точек лежат в пределах первого сигма-уровня. Признак не используется для R-карт.

После выявления наличия какого-либо из вышеперечисленных признаков необходимо определить причину этого события путем анализа данных о технологическом процессе в период регистрации анализируемой информации, а именно состоянии оборудования и окружающей среды, статусе персонала, характеристиках сырья, ингредиентах и т. д. [6].

Из вышесказанного следует, что контрольные карты могут служить доступным и информативным средством текущего мониторинга параметров продукции и технологического процесса. В связи с этим целью данной работы было определение работоспособности и стабильности производства хлеба на основе статистического анализа некоторых характеристик технологического процесса его изготовления.

**Объекты и методы исследования.** Объектом исследования в рамках данной работы был технологический процесс изготовления хлеба «Нарочанский» [14] на одном из хлебозаводов г. Минска, имеющий сложную 4-стадийную схему производства. Для оценки стабильности данного процесса изучались важные для формирования качества и безопасности готовой продукции характеристики, такие как влажность и конечная кислотность теста.

Влажность теста определяли с использованием прибора К. Н. Чижовой. Сущность метода заключается в высушивании навески образца, помещенной в подготовленный бумажный пакет, между пластинами прибора, нагретыми до 160°C, до постоянной массы [15].

Метод определения кислотности теста основан на растирании исследуемой пробы в фарфоровой ступке с дистиллированной водой и ее титровании 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до розовой окраски [15].

Указанные характеристики определяли при каждом замесе теста в период с 1 января по

1 февраля 2008 г. В каждой контрольной точке исследовали объединенную пробу, которая была получена путем смешивания трех проб, отобранных с различных уровней емкости.

Для статистического анализа полученных результатов исследования приведенных выше характеристик строили контрольные карты X- и R-типа. Построение контрольных карт осуществляли при помощи программного обеспечения STATISTICA8 Trial, предоставленного компанией StatSoft, Inc. Для интерпретации контрольных карт использовали данные технологических документов [14, 16].

**Результаты исследования.** Результаты статистической обработки значений конечной кислотности и влажности теста, представленные в виде контрольных карт, приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Анализ данных R-карты для конечной кислотности теста (рис. 2) показал, что две точки находятся выше верхней контрольной границы. Это первый сигнал о нарушении управляемого состояния в этих точках. Можно предположить, что причиной явилось увеличение изменчивости от единицы к единице, т. е. рост разброса результатов в указанных точках во времени. Помимо этого, на карте обнаружена серия из восьми значений размахов ниже среднего значения, что, как правило, является признаком того, что уменьшился разброс данных, т. е. улучшилось состояние процесса. Безусловно, это необходимо использовать для совершенствования процесса.

Проанализировав X-карту для изучаемого показателя, определили, что одна точка выходит за верхний контрольный предел. Это свидетельствует о наличии особой причины и необходимости немедленного анализа работы процесса.

Анализ контрольных карт, построенных по результатам определения влажности теста (рис. 3),

показал следующее. На R-карте наблюдается выход четырех точек за верхний контрольный предел. Это говорит о неуправляемости процесса в этих точках.

Вместе с тем на X-карте два значения выходят за нижний контрольный предел, что свидетельствует о влиянии на процесс в этих точках особых причин.

Далее проводили оценку технологического процесса за исследуемый период (01.01.–01.02.2008 г.) по ряду критериев, оказывающих первостепенное воздействие на стабильность производства. Результаты оценки, представленные в таблице, указывали на наличие следующих типов потенциальных нарушений:

1) со стороны персонала – на стадии дозирования сырья и жидких полуфабрикатов (заварки) недобросовестное отношение и халатность тестоводов;

2) со стороны измерительной системы – на стадии дозирования рецептурных компонентов, а также в ходе измерения контролируемых параметров;

3) ненадлежащий контроль – на стадии приемки основного сырья по физико-химическим и микробиологическим показателям.

Таким образом, в результате проведенного в рамках данной работы статистического анализа значений кислотности и влажности теста при производстве хлеба «Нарочанский» были установлены следующие особые причины неустойчивости технологического процесса: избыточное внесение муки, о чем свидетельствовала пониженная влажность теста, неправильное ведение процесса приготовления заварки, что способствовало повышению кислотности теста, а также использование несоответствующего требованиям ТНПА сырья (мука, солод ржаной, дрожжи и т. д.).

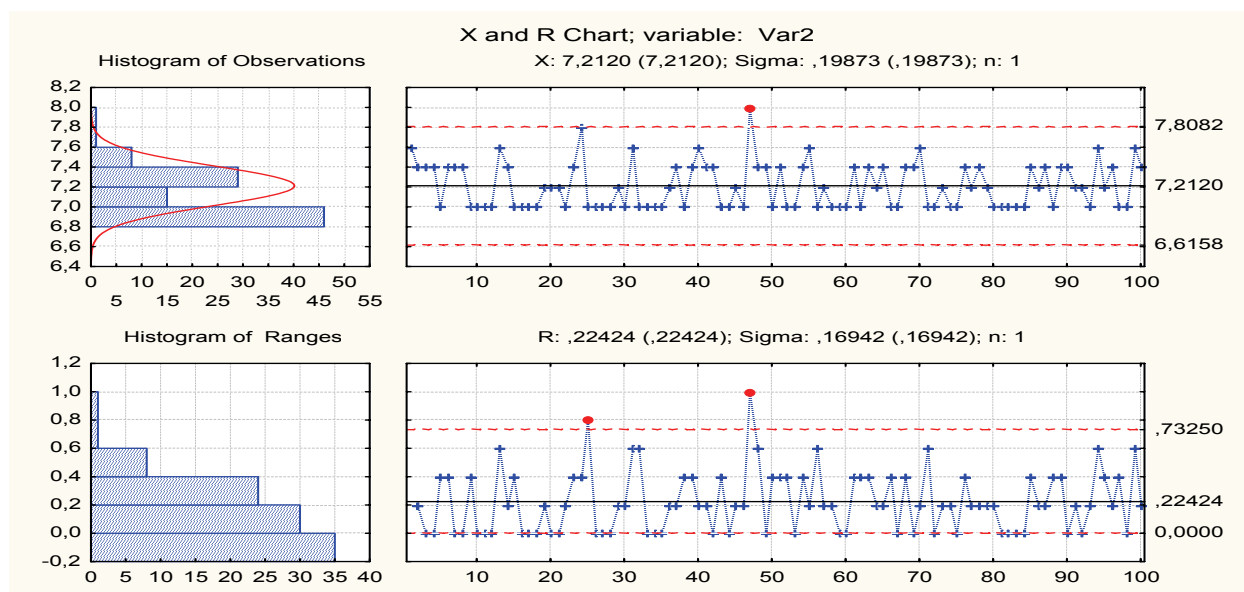


Рис. 2. X- и R-карты для конечной кислотности теста

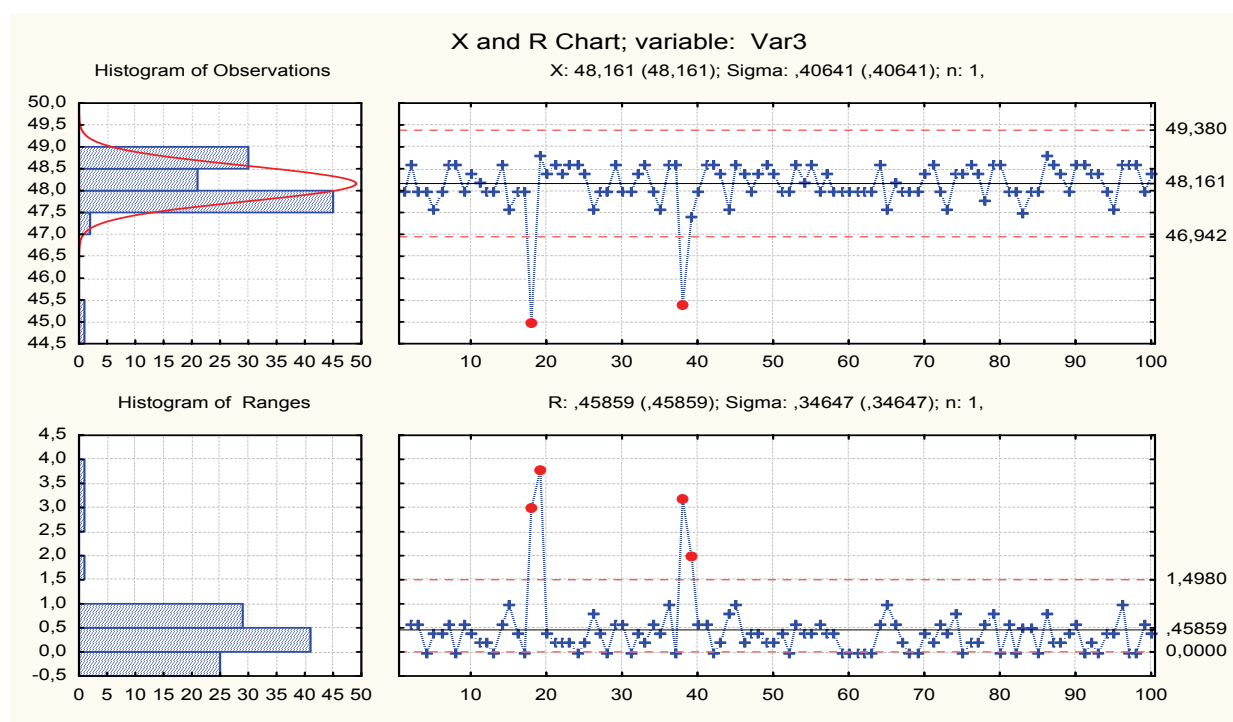


Рис. 3. X- и R-карты для влажности теста

Таблица

**Результаты оценки технологического процесса**

| Критерий                                                                                  | Да/Нет               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------|
|                                                                                           | Конечная кислотность | Влажность |
| Есть ли различия в точности измерений у используемых инструментов/методов?                | +                    | +         |
| Влияет ли на процесс окружающая среда, например температура, влажность?                   | –                    | –         |
| Участвовал ли когда-либо в выполнении процесса необученный персонал?                      | –                    | –         |
| Произошли ли изменения в источниках входов процесса, например сырье, информация?          | +                    | +         |
| Влияет ли на процесс усталость человека?                                                  | +                    | +         |
| Произошли ли изменения в политике или процедурах работы, например процедуры обслуживания? | –                    | –         |
| Часто ли корректируется процесс?                                                          | +                    | +         |
| Были ли выборки получены из разных частей процесса, например смены, люди?                 | +                    | +         |

Все эти нарушения могут привести к значительным потерям сырья и изготовлению продукции, не соответствующей требованиям ТНПА по органолептическим, физико-химическим и микробиологическим показателям.

Полученные данные были использованы для разработки комплекса мер по устранению и предупреждению возникновения подобных дефектов, усилению контроля дозирования компонентов при производстве хлеба, а также изменению периодичности и программ проверки контрольно-измерительных приборов.

**Закключение.** Результаты исследований ученых и специалистов в области статистического управления процессами производства пищевых продуктов, а также собственные экс-

периментальные исследования показали ряд преимуществ использования контрольных карт по сравнению с традиционным подходом к контролю качества и регистрации данных о технологических процессах:

- простота построения и интерпретации;
- возможность автоматизации процесса производства;
- возможность наблюдения в течение длительного периода, благодаря чему систематические нарушения могут быть локализованы по месту и времени их возникновения.

Вышесказанное указывает на необходимость расширения сферы применения статистических методов управления качеством в пищевой отрасли, например, при определении

критических пределов для установленных в рамках систем менеджмента качества и безопасности критических контрольных точек.

### Литература

1. Системы менеджмента качества. Требования: СТБ ИСО 9001-2001. – Введ. 01.11.2001. – Минск: Госстандарт, 2005. – 33 с.
2. Системы качества. Управление качеством и безопасностью пищевых продуктов на основе анализа рисков и критических контрольных точек. Общие требования: СТБ 1470-2004. – Введ. 30.06.2004. – Минск: Госстандарт, 2004. – 15 с.
3. Швец, В. Е. Измерение процессов в современной системе менеджмента качества / В. Е. Швец // Методы менеджмента качества. – 2001. – № 1. – С. 11–13.
4. Статистическое управление процессами. SPC. – Н. Новгород: Приоритет, 2001. – 181 с.
5. Фейгенбаум, А. Контроль качества продукции / А. Фейгенбаум. – М.: Норма, 1994. – 200 с.
6. Мердок, Дж. Контрольные карты / Дж. Мердок. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 300 с.
7. Мхитарян, В. С. Статистические методы в управлении качеством продукции / В. С. Мхитарян. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 150 с.
8. Статистические методы повышения качества / Хитоси Кумэ [и др.]; под общ. ред. Хитоси Кумэ. – М.: Финансы и статистика, 1990. – 310 с.
9. Статистические методы контроля качества продукции / Л. Ноулер [и др.]; под общ. ред. Л. Ноулера. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 317 с.
10. Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства. – Киев: ВНИИСП, 1983. – 476 с.
11. Шиндовский, Э. Статистические методы управления качеством. (Контрольные карты) / Э. Шиндовский, О. Шюрц. – М.: Мир, 1976. – 169 с.
12. Копосов, А. Ф. Контрольные карты – введение в задачу применения / А. Ф. Копосов. – М.: НТК Трек, 2000. – 123 с.
13. Управление качеством. Методы статистического управления процессами: СТБ 1505-2004. – Введ. 01.05.2005. – Минск: Госстандарт, 2005. – 44 с.
14. Технологическая инструкция по производству продукции «Хлеб «Нарочанский»: ТИ ВУ 101163237.190-2002. – Введ. 23.08.2007. – Минск: КУП «Минскхлебпром», 2007. – 40 с.
15. Ройтер, И. М. Справочник по хлебопекарному производству. Сырье и технология / И. М. Ройтер. – М.: Пищевая пром-сть, 1977. – 398 с.
16. Хлеб «Нарочанский»: РЦ ВУ 100056428.701-2007. – Введ. 03.09.2007. – Минск: КУП «Минскхлебпром», 2007. – 17 с.

В. П. Курченко, зав. НИЛ ППБ БГУ;  
О. Н. Урсул, аспирант РУП «НПЦ НАН Беларуси по продовольствию»;  
А. Л. Зубкевич, инженер-химик РУП «НПЦ НАН Беларуси по продовольствию»;  
В. Н. Леонтьев, доцент

### ОСОБЕННОСТИ КОНЬЯКОВ ФРАНЦИИ, ИМПОРТИРУЕМЫХ В РЕСПУБЛИКУ БЕЛАРУСЬ

The developing standards and control methods of cognac products exist; however, they are inefficient for adulteration detection. Evaluation of the spectrophotometric and chromatographical data of French cognacs of different maturation time submitted in this article. Since the set of examined dependence show positive correlation between cognacs of specific origin of different maturation time. Phenolic and furanic derivatives show the fact and the period of the contact with oak wood. So, vanillin and syringaldehyde are main contributors to the 280 nm absorbance value in the cognac, which correlate with their concentration increase and peak ranges. To resume, the creation statistic data bases of factories and investigation more detail correlation dependence between components are useful to control cognacs quality.

**Введение.** Алкогольные продукты, в технологии производства которых была использована древесина дуба, на рынке республики представлены в широком ассортименте: коньяк, бренди, дивин, арманьяк, виски и др. Основными производителями таких изделий являются Франция, Армения, Грузия, Молдавия, Азербайджан, Россия, Украина, Великобритания.

Формирование коньяка происходит на всех этапах его изготовления. В коньяках идентифицировано свыше 700 компонентов [1–3], каждый из которых вносит свой индивидуальный вклад в композицию ароматических и вкусовых свойств готового напитка. В процессе перегонки в коньячный дистиллят переходят летучие соединения из сброженных виноматериалов, так называемые компоненты-примеси. В ходе созревания коньячные спирты приобретают характерные органолептические характеристики – результат экстракции и разложения компонентов древесины дуба [1].

Отличия между коньяками могут быть обусловлены различными факторами: регионом производства; качеством виноматериала; видом использованных в процессе брожения дрожжей; технологией приготовления и перегонки виноматериалов; условиями выдержки коньячных спиртов: ботаническим видом и удельной поверхностью дубовой древесины на единицу объема выдерживаемой продукции, способом ее предварительной обработки, кратностью использования бочки, температурой выдержки, временем контакта с древесиной дуба, технологическими приемами ускорения созревания, использованием при изготовлении продукции дубовых экстрактов и других ингредиентов [1–4].

С учетом описанных выше факторов продукты коньячного типа разделяют на категории. Особенностью французских коньяков и бренди является их классификация на основе

категорий качества, а не сроком выдержки. Это связано с тем, что продукция этого региона в большинстве случаев ассамблированная, т. е. составленная из смеси коньячных спиртов разных лет выдержки. Ассамблирование происходит поэтапно. Сначала смешиваются спирты одного возраста, но из различных субрегионов, затем составляют смесь спиртов с разными сроками выдержки. Завершает процесс окончательное смешивание. В формировании состава конечного продукта участвуют от 10 до 200 коньячных спиртов с уникальными характеристиками. Практически любой французский коньяк представляет собой ассамбляж спиртов, чей срок пребывания в бочках неодинаков, поэтому официальный возраст коньяка определяется по самому молодому из составляющих спиртов.

В основу этой работы положен анализ характерных особенностей формирования состава летучих и нелетучих компонентов в коньяках Франции одного производителя.

**Материалы и методы исследования.** Образцы для анализа были представлены коньяками завода Camus La Grande Margue, S.A. категорий V.S., V.S.O.P., X.O. и Matrix шарантского региона Франции, официально импортированные в Республику Беларусь.

Статический паровфазный анализ летучих соединений коньяка проводили на газовом хроматографе «Agilent 6890» (США) при следующих условиях: капиллярная колонка 60 м DB-FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой) с внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной фазы 1 мкм; газ-носитель – азот с постоянной линейной скоростью 16 см/с.

Исследования нелетучих компонентов выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе (ВЭЖХ) «Agilent 1200» (США) при условиях разделения компонентов на колонке с обращенной фазой (ZORBAX SB-C18

(Agilent Technologies, США)); градиентном элюирования ацетонитрилом, метанолом и 0,005%-ной трифторуксусной кислотой (ТФУК); идентификации определяемых компонентов по времени удерживания и спектрам поглощения, установленным с использованием диодно-матричного детектора при двух длинах волн – 280 и 320 нм; регистрации и обработки полученных данных с помощью программного обеспечения ChemStation.

Статистический анализ данных проводили с помощью эмпирического корреляционного коэффициента  $r_{xy}$  на основе корреляционного анализа, широко применяемого в практике интерпретации данных [5, 6].

**Результаты и обсуждение.** Взаимосвязь между компонентами в продукции разных лет выдержки одного производителя хорошо прослеживается, если это миллизимные коньяки, произведенные из одного коньячного спирта. В таких случаях изменение содержания одного компонента с увеличением сроков выдержки приводит к изменению концентраций другого, и сохраняются все соотношения.

В процессе перегонки винного дистиллята образуется значительное количество летучих компонентов: сивушные масла, алифатические альдегиды, эфиры, летучие кислоты, которые участвуют в формировании букета продукта [7]. Количественное содержание этих компонентов представлено в табл. 1.

Как видно из табл. 1, основными компонентами летучих примесей коньяков являются высшие спирты, или сивушные масла. Они представляют собой сумму алифатических

спиртов с содержанием углеродных атомов более трех. Спирты с содержанием углеродных атомов  $C_3-C_5$  образуются из аминокислот дрожжей, а спирты  $C_6-C_8$  – из эфирных масел винограда [8]. В процессе выдержки колебания их количества незначительны (табл. 1).

Алифатические альдегиды вносят свой вклад в аромат и букет коньяка. Изменение концентрации ацетальдегида, избыточное содержание которого придает коньяку остроту, не имеет строго закономерного характера (табл. 1). Его формирование связывают с реакциями омыления этилацетата [9].

В коньячных спиртах содержатся средние и в небольших концентрациях кислые эфиры. Изменения в содержании этилацетата, основного эфира коньяка, наблюдаются при брожении виноматериала, в процессах перегонки и выдержки. Во время спиртового брожения значительное число эфиров образуется как результат метаболизма дрожжей. В большом количестве формируются этиловые эфиры органических кислот, ацетаты высших спиртов и этиловые эфиры кислот жирного ряда. Содержание этиловых эфиров увеличивается в процессе выдержки вследствие медленной этерификации кислот с этанолом [10].

Технологические особенности процесса дистилляции и тип используемого сырья обуславливают региональные отличия в соотношениях основных компонентов виноградного спирта [5]. Была оценена корреляционная взаимосвязь коньяков завода Camus по содержанию обнаруженных 8 легколетучих соединений (табл. 2).

Таблица 1

**Количественное содержание летучих компонентов  
в коньячной продукции производства Camus La Grande Margue, S.A.**

| Коньячная продукция    | Срок выдержки, лет, категория | Количественное содержание компонентов, мг/100 мл АА (абсолютного алкоголя) |                    |                     |                           |                            |             |            |              |         |
|------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|------------|--------------|---------|
|                        |                               | изоамиловый спирт                                                          | изобутиловый спирт | изопропиловый спирт | <i>n</i> -бутиловый спирт | <i>n</i> -пропиловый спирт | метилацетат | этилацетат | ацетальдегид | метанол |
| «Camus Gosephine»      | V.S.                          | 330,2                                                                      | 135,5              | 14,5                | –                         | 54,5                       | 4,4         | 30,0       | 18,3         | 0,28    |
| «Camus V.S. De Luxe»   | V.S.                          | 293,0                                                                      | 102,0              | 13,0                | –                         | 54,7                       | 4,1         | 30,8       | 24,3         | 0,11    |
| «Camus Grand V.S.O.P.» | V.S.O.P.                      | 320,7                                                                      | 131,7              | 16,8                | –                         | 61,3                       | 1,6         | 30,8       | 34,0         | 0,29    |
| «Camus Grand V.S.O.P.» | V.S.O.P.                      | 322,0                                                                      | 122,8              | 18,2                | –                         | 61,3                       | 6,1         | 31,2       | 26,6         | 0,35    |
| «Camus Borderies»      | X.O.                          | 311,7                                                                      | 118,3              | 16,2                | –                         | 61,0                       | 5,8         | 26,4       | 24,3         | 0,34    |
| «Camus X.O. Superier»  | X.O.                          | 316,4                                                                      | 122,5              | 15,2                | –                         | 63,9                       | 5,7         | 34,8       | 28,7         | 0,38    |

Таблица 2

**Корреляционная связь между коньяками завода Camus La Grande Margue, S.A.  
по летучим компонентам (n = 8)**

| Коньячная продукция | «Gosephine» | «V.S. De Luxe» | «Grand V.S.O.P.» | «Grand V.S.O.P.» | «Borderies» | «X.O. Superier» |
|---------------------|-------------|----------------|------------------|------------------|-------------|-----------------|
| «Gosephine»         | 1           |                |                  |                  |             |                 |
| «V.S. De Luxe»      | 0,9972      | 1              |                  |                  |             |                 |
| «Grand V.S.O.P.»    | 0,9985      | 0,9978         | 1                |                  |             |                 |
| «Grand V.S.O.P.»    | 0,9988      | 0,9993         | 0,9992           | 1                |             |                 |
| «Borderies»         | 0,9987      | 0,9992         | 0,9990           | 0,9999           | 1           |                 |
| «X.O. Superier»     | 0,9984      | 0,9993         | 0,9993           | 0,9998           | 0,9996      | 1               |

Из приведенных данных (табл. 2) следует, что исследуемые коньяки находились в сходных условиях формирования: использован виноматериал определенного компонентного состава и однородные условия процесса перегонки, так как от этого этапа в большей мере зависит переход летучих компонентов-примесей в винный дистиллят. Ввиду формирования взаимозависимых концентрационных соотношений летучих соединений в большей мере на этапе дистилляции виноматериалов, этап ассамблирования коньячных спиртов исследуемого региона не будет влиять на изменение сложившихся соотношений. Однако было установлено, что смешивание коньячных спиртов нарушает взаимосвязь составных компонентов каждого отдельного спирта.

Кроме летучих, в коньяках особую роль играют нелетучие соединения, которые способствуют формированию характеристических пока-

зателей коньяка. Их экстракция и образование в период выдержки происходят преимущественно за счет составляющих дубовой древесины: дубильных веществ, продуктов распада целлюлоз, гемицеллюлоз и производных низкомолекулярных компонентов лигнина. Данные о количественном составе этих соединений в образцах коньяков шарантского региона Франции представлены в табл. 3.

В процессе контакта с древесиной дуба в коньячные спирты в значительных количествах переходят дубильные вещества: галловая и эллаговая кислоты (табл. 3). Гемицеллюлоза и легкогидролизуемая целлюлоза древесины дуба под влиянием повышения кислотности среды подвергаются частичному гидролизу, в результате которого образуются продукты дегидратации углеводов – альдегиды фуранового ряда: фурфурол, 5-метилфурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол (5-HMF), содержание которых увеличивается при выдержке (табл. 3).

Таблица 3

**Значения количественного содержания фенольных и фурановых компонентов  
коньячной продукции Франции**

| Коньячная продукция                        | Срок выдержки, лет, категория | Количественное содержание компонентов, мг/100 мл АА (абсолютного алкоголя) |                   |                        |         |                   |                    |                    |                   |          |      |       |       |
|--------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------|---------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|----------|------|-------|-------|
|                                            |                               | галловая кислота                                                           | эллаговая кислота | конифероловый альдегид | ванилин | ванильная кислота | синаповый альдегид | сиреневый альдегид | сиреневая кислота | фурфурол | 5-МФ | 5-ГМФ | 4-ГБА |
| Производитель Camus La Grande Margue, S.A. |                               |                                                                            |                   |                        |         |                   |                    |                    |                   |          |      |       |       |
| «Camus Gosephine»                          | V.S.                          | 1,78                                                                       | 2,46              | 0,08                   | 0,19    | 0,38              | 0,13               | 0,40               | 0,26              | 1,92     | 0,07 | 3,67  | –     |
| «Camus V.S. De Luxe»                       | V.S.                          | 2,24                                                                       | 2,02              | 0,08                   | 0,19    | 0,30              | 0,15               | 0,43               | 0,28              | 1,59     | 0,05 | 4,77  | 0,01  |
| «Camus Grand V.S.O.P.»                     | V.S.O.P.                      | 1,90                                                                       | 3,31              | 0,14                   | 0,27    | 0,41              | 0,20               | 0,65               | 0,02              | 2,67     | 0,10 | 4,85  | 0,03  |
| «Camus Grand V.S.O.P.»                     | V.S.O.P.                      | 2,09                                                                       | 3,25              | 0,08                   | 0,19    | 0,47              | 0,08               | 0,47               | 0,39              | 1,74     | 0,07 | 5,30  | 0,01  |
| «Camus Borderies»                          | X.O.                          | 1,86                                                                       | 3,52              | 0,14                   | 0,28    | 0,41              | 0,19               | 0,66               | 0,41              | 2,69     | 0,09 | 4,75  | 0,02  |
| «Camus X.O. Superier»                      | X.O.                          | 1,88                                                                       | 3,50              | 0,14                   | 0,27    | 0,45              | 0,20               | 0,65               | 0,42              | 2,69     | 0,10 | 4,81  | 0,02  |
| Производитель Matrix                       |                               |                                                                            |                   |                        |         |                   |                    |                    |                   |          |      |       |       |
| Cognac                                     | 3                             | 4,73                                                                       | 4,82              | 0,06                   | 0,26    | 0,43              | 0,02               | 0,63               | 0,02              | 1,88     | 0,07 | 0,31  | 0,07  |
| Cognac                                     | 4,5                           | 3,61                                                                       | 5,16              | 0,10                   | 0,24    | 0,56              | 0,15               | 0,56               | 0,48              | 0,21     | 0,09 | 3,82  | 0,03  |



На ранних этапах выдержки коньячного спирта начинается процесс этанолиза и гидролиза лигнинового комплекса с образованием нелетучих веществ и ароматических альдегидов преимущественно коричной группы: кониферилового и синапового. В дальнейшем происходит насыщение двойных связей синапового альдегида с образованием сиреневого альдегида, при последующем окислении которого образуется сиреневая кислота (рисунок). Из кониферилового альдегида образуется ванилин, который в дальнейшем окисляется до ванилиновой кислоты [11–14].

Содержание альдегидов гваяцилового (конифериловый альдегид, ванилин) и сингильного рядов (синаповый и сиреневый альдегиды) колебалось в процессе выдержки (табл. 3), так как они вовлечены в формирование последующих продуктов в цепочке их превращений. Конечным

продуктом этих реакций являются ароматические кислоты, чем объясняется их закономерное накопление с увеличением периода выдержки.

Полученные значения абсолютного содержания фенольных и фурановых компонентов также представляют собой материал для анализа родства исследуемой коньячной продукции.

В этой связи по обнаруженным 12 компонентам была построена корреляционная матрица этих коньяков (табл. 4). Коньяки завода Matrix представлены здесь для сравнения. Корреляционные коэффициенты этих коньяков по отношению к коньякам завода Camus La Grande Margue, S.A. показывают (табл. 4) отсутствие родства между ними. Значения корреляционного коэффициента по коньякам производства Camus La Grande Margue, S.A. подтверждают сохранение соотношений между компонентами, где коэффициент  $r_{xy} \rightarrow 1$ .

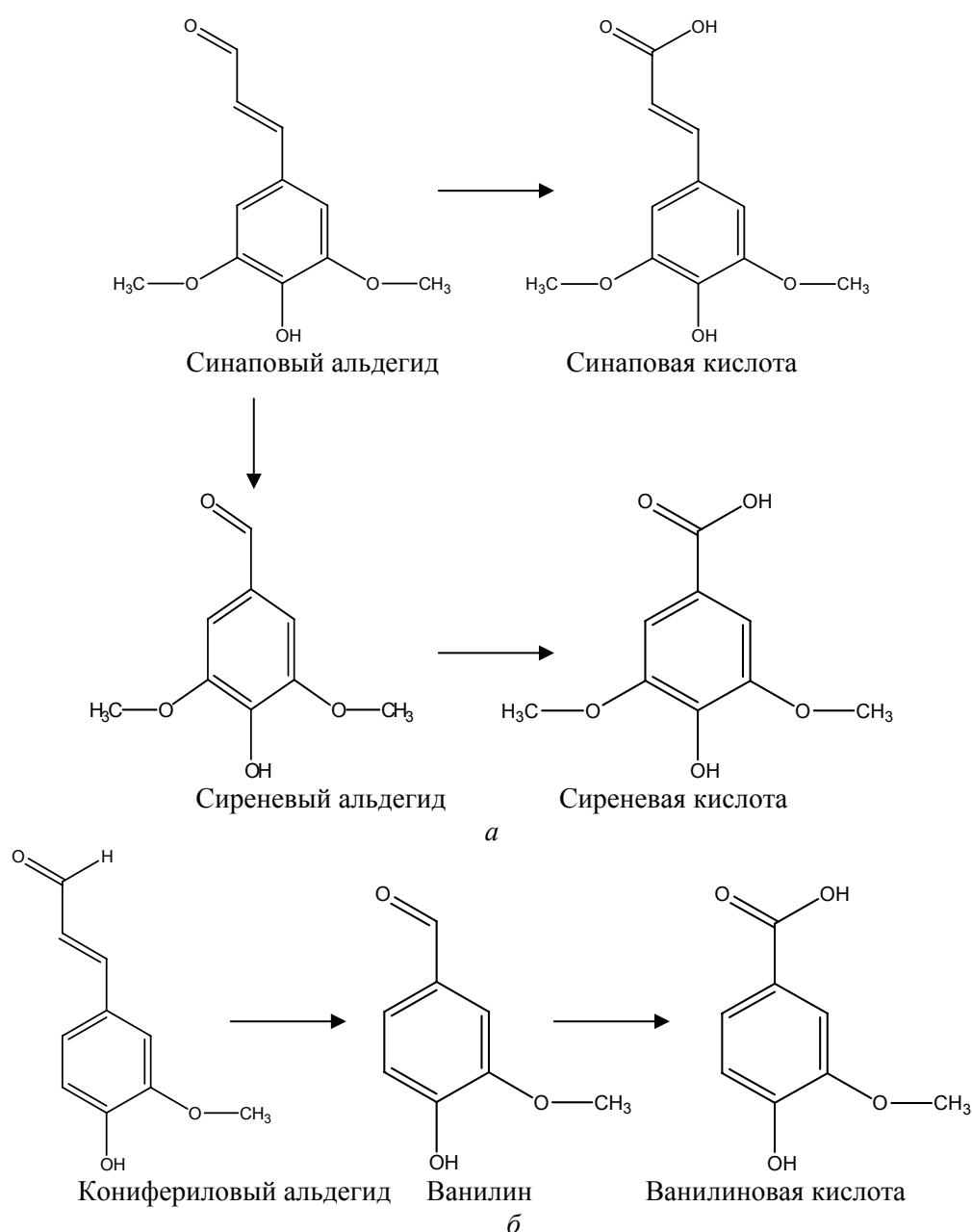


Рисунок. Схема образования производных лигнина: *a* – сингильного; *б* – гваяцилового рядов [1]

Исходя из путей превращения фенольных и фурановых соединений, следует предположить, что концентрации компонентов могут меняться в процессе выдержки как в сторону накопления, так и в сторону убывания. Зависимости количественных изменений

компонентного состава коньяков приводятся в табл. 5.

Данные, представленные в табл. 5, подтверждают факт ассамблирования продукции завода Camus La Grande Margue, S.A., так как нарушаются гармоничные сочетания компонентов.

Таблица 4

**Корреляционная связь между коньяками Франции по составным компонентам ( $n = 12$ )**

| Коньячная продукция    | «Camus Gosephine» | «Camus De Luxe» | «Camus Grand V.S.O.P.» | «Camus Grand V.S.O.P.» | «Camus Borderies» | «Camus X.O. Superier» | «Matrix», 3 г | «Matrix», 4,5 г |
|------------------------|-------------------|-----------------|------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|---------------|-----------------|
| «Camus Gosephine»      | 1                 |                 |                        |                        |                   |                       |               |                 |
| «Camus De Luxe»        | 0,972             | 1               |                        |                        |                   |                       |               |                 |
| «Camus Grand V.S.O.P.» | 0,986             | 0,981           | 1                      |                        |                   |                       |               |                 |
| «Camus Grand V.S.O.P.» | 0,995             | 0,959           | 0,983                  | 1                      |                   |                       |               |                 |
| «Camus Borderies»      | 0,992             | 0,944           | 0,975                  | 0,997                  | 1                 |                       |               |                 |
| «Camus X.O. Superier»  | 0,994             | 0,949           | 0,979                  | 0,999                  | 0,998             | 1                     |               |                 |
| «Matrix», 3 г          | 0,539             | 0,420           | 0,473                  | 0,502                  | 0,529             | 0,518                 | 1             |                 |
| «Matrix», 4,5 г        | 0,821             | 0,785           | 0,846                  | 0,801                  | 0,806             | 0,807                 | 0,770         | 1               |

Таблица 5

**Матрица корреляции компонентов коньяков разного срока выдержки одного производителя ( $n = 6$ )**

| Компоненты              | Галловая кислота | Эллаговая кислота | Фурфурол | 5-МФ   | 5-ГМФ | 4-ГБА | Кониферилловый альдегид | Ванилин | Ванилиновая кислота | Синаповый альдегид | Сиреневый альдегид | Сиреневая кислота |
|-------------------------|------------------|-------------------|----------|--------|-------|-------|-------------------------|---------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Галловая кислота        | 1                | -0,441            | -0,657   | -0,650 | 0,575 | 0,008 | -0,476                  | -0,456  | -0,319              | -0,409             | -0,38              | 0,187             |
| Эллаговая кислота       |                  | 1                 | 0,792    | 0,823  | 0,476 | 0,717 | 0,761                   | 0,758   | 0,835               | 0,368              | 0,835              | 0,104             |
| Фурфурол                |                  |                   | 1        | 0,986  | 0,082 | 0,675 | 0,971                   | 0,968   | 0,396               | 0,833              | 0,942              | -0,070            |
| 5-МФ                    |                  |                   |          | 1      | 0,130 | 0,732 | 0,966                   | 0,954   | 0,455               | 0,789              | 0,940              | 0,037             |
| 5-ГМФ                   |                  |                   |          |        | 1     | 0,693 | 0,240                   | 0,252   | 0,441               | -0,053             | 0,396              | 0,323             |
| 4-ГБА                   |                  |                   |          |        |       | 1     | 0,800                   | 0,801   | 0,365               | 0,571              | 0,865              | 0,215             |
| Кониферилловый альдегид |                  |                   |          |        |       |       | 1                       | 0,995   | 0,334               | 0,879              | 0,979              | 0,040             |
| Ванилин                 |                  |                   |          |        |       |       |                         | 1       | 0,308               | 0,878              | 0,985              | -0,046            |
| Ванилиновая кислота     |                  |                   |          |        |       |       |                         |         | 1                   | -0,122             | 0,419              | 0,358             |
| Синаповый альдегид      |                  |                   |          |        |       |       |                         |         |                     | 1                  | 0,792              | -0,079            |
| Сиреневый альдегид      |                  |                   |          |        |       |       |                         |         |                     |                    | 1                  | -0,001            |
| Сиреневая кислота       |                  |                   |          |        |       |       |                         |         |                     |                    |                    | 1                 |

**Закключение.** Отличительной особенностью коньяков и бренди производства Франции является ассамблирование. Исследование корреляционных взаимосвязей на основе хроматографических исследований состава легколетучих и нелетучих соединений подтверждает факт ассамбляжа.

Приведенные данные по компонентному составу исследованных коньяков могут быть использованы в качестве банка данных и для оценки принадлежности к конкретному заводу-изготовителю.

### Литература

1. Скурихин, И. М. Химия коньяка и бренди / И. М. Скурихин. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 296 с.
2. Оганесянц, Л. А. Дуб и виноделие / Л. А. Оганесянц. – М.: Пищевая пром-сть, 1998. – 256 с.
3. Мартыненко, Э. Я. Технология коньяка / Э. Я. Мартыненко. – Симферополь: Таврида, 2003. – 320 с.
4. Хаджиев, М. С. Выбор качественного коньячного спирта. Аналитический и органолептический подход / М. С. Хаджиев, П. Я. Мишиев, М. К. Устаров // Виноградарство и виноделие. – 2003. – № 1. – С. 18.
5. Савчук, С. А. Идентификация винодельческой продукции методами высокоэффективной хроматографии и спектрометрии / С. А. Савчук, В. Н. Власов // Виноград и вино России. – 2000. – № 5. – С. 5–12.
6. Vlassov, V. N. Application of GC/MS method for the identification of brandies and cognacs / V. N. Vlassov, D. S. Maruzhenkov // *Analisis*. – 1999. – Vol. 27 (7). – P. 663–667.
7. Егоров, И. А. Химия и биохимия коньячного производства / И. А. Егоров, А.К. Родуполо. – М.: Агропромиздат, 1988. – 88 с.
8. Оселедцева, И. В. Физико-химические основы оценки качества коньяков: дис. ...канд. техн. наук: 05.18.07 / И. В. Оселедцева. – Краснодар, 2005. – 163 л.
9. Campo, E. Solid phase extraction, multidimensional gas chromatography mass spectrometry determination of four novel aroma powerful ethyl esters. Assessment of their occurrence and importance in wine and other alcoholic beverages / E. Campo, J. Cacho, V. Ferreira // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – № 1140. – P. 180–188.
10. Lei, Zh. Monomeric Ellagitannins in Oaks and Sweetgum: dis. ...PhD in Wood Science and Forest Products / Zh. Lei. – Blacksburg, Virginia, 2002. – 145 sh.
11. Evaluation of wine brandies authenticity by the relationships between benzoic and cinnamic aldehydes and between furanic aldehydes / S. Canas [et al.] // *Ciencia Tech. Vitiv.* – 2004. – Vol. 19, № 1 – P. 13–27.
12. Савчук, С. А. Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами / С. А. Савчук // Методы оценки соответствия. – 2006. – № 9 (3). – С. 30–37.
13. Perez-Coello, M. S. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of volatile compounds in oak wood used for aging of wines and spirits / M. S. Perez-Coello, J. Sanz, M. D. Cabezudo // *Chromatographia*. – 1998. – № 47. – P. 7–8.
14. Определение содержания ароматических альдегидов в выдержанных коньячных спиртах методом газовой хроматографии / Р. Р. Гулиев [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2001. – № 1. – С. 12–13.

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МИКРОБИОТЫ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ХЛЕБА ЗАВАРНЫХ СОРТОВ

Sources of pollution of finished goods are raw components, infringement of technological modes of processing of grain raw materials. In half-finished products besides useful microorganisms are found out *Bacillus* – activators of «potato illness» bread. The microorganisms, capable to cause «potato illness» bread remain viable despite high temperature modes of process of a batch, thereby causing finished goods damage.

**Введение.** Бактерии рода *Bacillus* благодаря высоким адаптивным возможностям широко распространены в природе. Бациллы часто обнаруживают на поверхности зерен пшеницы, где их количество в 1 г может составлять  $(1-3) \cdot 10^4$  колониеобразующих единиц (КОЕ). Естественно, что эти микроорганизмы определяются в муке, полученной из такого зерна, и в тесте [1]. По данным R. Rogers [2], из проб охлажденного теста были выделены 53 штамма аэробных спорообразующих бактерий, среди которых 24 штамма составляли *B. subtilis*. Y. Abd-et-Malek с соавторами [3] установил наличие бацилл и в свежеприготовленном тесте для выпечки хлеба. Сведения о количественном содержании аэробных спорообразующих бактерий в муке и хлебе имеются лишь в отдельных публикациях.

При изучении термоустойчивости спор бацилл, выделенных из муки и зерна, показано, что они выдерживают кипячение от 2,0 до 4,5 ч [1, 2]. Следовательно, такие споры могут сохранять жизнеспособность в процессе выпечки хлебобулочных изделий, что подтверждается исследованиями [4].

Из литературных данных известно, что возбудителями «картофельной болезни» хлеба является картофельная палочка. Однако в опубликованных работах не представлены данные о видовой идентификации бацилл, выделенных из заболевшего хлеба, и поэтому под названием «картофельная палочка» подразумеваются все бациллы, вызывающие «картофельную болезнь» хлеба [1, 4].

Также в работах 50-х гг., посвященных «картофельной болезни» хлеба, указывалось, что потребление пораженного хлеба небезопасно для человека и может быть причиной различных токсикоинфекций. Проведенные исследования последних лет свидетельствуют о том, что среди других представителей бактерий рода *Bacillus* (*B. subtilis* (сенная палочка), *B. mesentericus* (картофельная палочка) *B. licheniformis*, *B. pumilus*, *B. coagulans* и др.) встречаются штаммы, характеризующиеся патогенными свойствами и вызывающие серьезные заболевания человека (эндокардиты, эндофтальмиты, менингиты, септицемии, артриты, остеомиелиты и др.). В настоящее время не представляется возможным проводить повсеместный контроль

содержания спорообразующих бактерий, а также их токсигенных свойств в хлебе перед его употреблением в пищу в связи с отсутствием экспресс-методов микробиологического контроля сырья и готовой продукции [5–7].

Учитывая вышеизложенное, целью данной работы было изучение количественного и видового состава микробиоты основного сырья и хлеба заварных сортов.

**Объекты исследований.** В качестве объектов исследования были выбраны:

- мука ржаная и пшеничная, солод ржаной – представители основного сырья в хлебопечении;
- хлеб «Нарочанский» – один из популярных в Беларуси видов заварных сортов хлеба;
- чистые культуры спорообразующих микроорганизмов, выделенных из вышеперечисленных продуктов.

Исследования проводились с декабря 2007 г. по январь 2009 г. Всего было изучено 48 проб сырьевых ингредиентов, 12 проб готовой продукции и 112 культур спорообразующих микроорганизмов.

**Методы исследований.** Для определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) готовили смывы с отобранных образцов, затем по 1 см<sup>3</sup> полученных смывов соответствующего разведения высевали глубинным способом в две параллельные чашки Петри с питательным агаром. Посевы термостатировали на протяжении 72 ч при температуре 30°C [8].

Выделение чистых культур осуществляли рассевом накопительной культуры бактериологической петлей методом истощающего штриха. Посевы термостатировали в течение 1–3 сут при температуре 37°C. Выросшие изолированные колонии отсеивали петлей на поверхность скошенной плотной среды в пробирки или в жидкую среду [9].

Определение видовой принадлежности выделенных культур выполняли следующим образом. После рассева на плотной питательной среде отбор штаммов проводили, основываясь на различиях в морфологии макроколоний. Затем отобранные культуры проверяли на чистоту методом рассева и визуально под микроскопом. Видовую принадлежность выделенных штаммов спорообразующих бактерий опреде-

ляли по фенотипическим признакам в соответствии с ключом идентификации бацилл [10].

Для изучения морфологии клеток подготавливали мазки культур, выращенные в течение 1 и 3 сут на плотной питательной среде.

Каталазообразующую способность определяли добавлением к культуре 3%-ного раствора перекиси водорода [11].

Анаэробное развитие, амилалитическую и протеолитическую активность, редукцию нитратов, рост в жидких питательных средах определяли методами, изложенными в [9].

Способность сбраживать сахара (глюкозу, мальтозу, лактозу, сахарозу, маннит) и образовывать ацетилметилкарбинол устанавливали по ГОСТ 10444.8 [12].

**Результаты исследований и их обсуждение.** Результаты исследований количественного и видового состава микробиоты муки ржаной сеяной представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из представленных данных, уровень контаминации муки ржаной сеяной мезофильными бактериями колеблется в пределах сотен тысяч – миллионов КОЕ в 1 г продукта.

Повышенный рост микроорганизмов был зафиксирован в сентябре 2008 г., что может быть связано с нарушением режимов созревания муки. По результатам проведенного фенотипического анализа выделенных культур 18 штаммов были отнесены к виду *B. subtilis*, 2 штамма – к виду *B. mesentericus* и 1 штамм – к виду *B. pumilus* и *B. polymyxa*. Все культуры образовывали споры. Все изученные штаммы проявили амилалитическую (кроме *B. pumilus*) и протеолитическую активность, продуцировали ацетилметилкарбинол, редуцировали нитраты и сбраживали сахара. При этом было зафиксировано, что *B. mesentericus* по сравнению с другими штаммами более интенсивно гидролизует крахмал.

Результаты исследований количественного и видового состава микробиоты муки пшеничной 1-го сорта представлены на рис. 2 и в табл. 2.

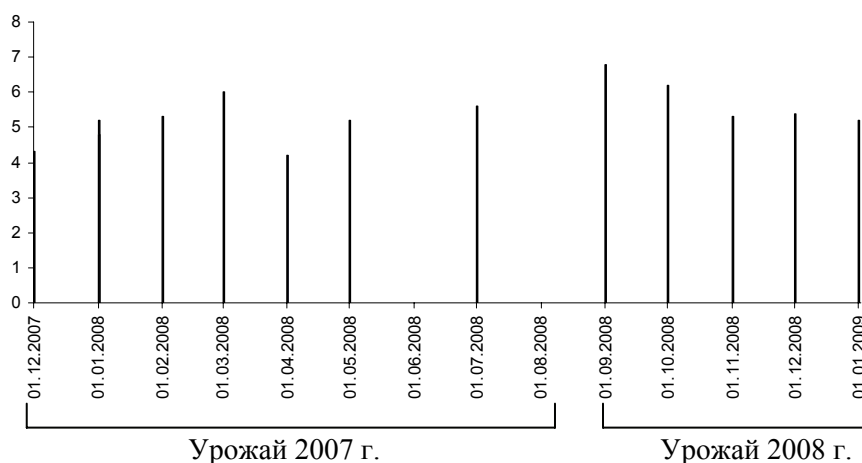


Рис. 1. Изменение количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в муке ржаной сеяной за исследуемый период

Таблица 1

Видовой состав микробиоты муки ржаной сеяной за исследуемый период

| Период исследований | Количество выделенных культур, штамм | Количество спорообразующих микроорганизмов, штамм | Видовой состав (количество штаммов)            |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 01.12.2007          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.01.2008          | 3                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.02.2008          | 3                                    | 1                                                 | <i>B. mesentericus</i>                         |
| 01.03.2008          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.04.2008          | 6                                    | 1                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.05.2008          | 4                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.07.2008          | 3                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.09.2008          | 3                                    | 3                                                 | <i>B. pumilus</i> , <i>B. subtilis</i> (2)     |
| 01.10.2008          | 4                                    | 3                                                 | <i>B. subtilis</i> (2), <i>B. mesentericus</i> |
| 01.11.2008          | 2                                    | 1                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.12.2008          | 1                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. polymyxa</i>        |
| 01.01.2009          | 6                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |

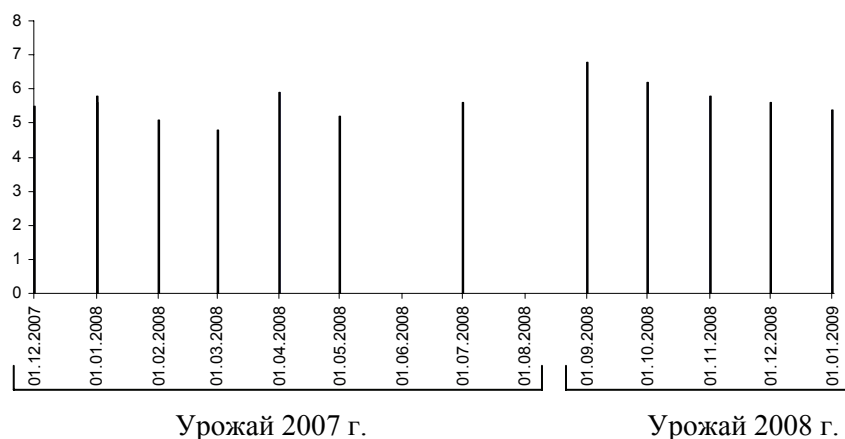


Рис. 2. Изменение количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в муке пшеничной 1-го сорта за исследуемый период

Таблица 2

Видовой состав микробиоты муки пшеничной 1-го сорта за исследуемый период

| Период исследований | Количество выделенных культур, штамм | Количество спорообразующих микроорганизмов, штамм | Видовой состав (количество штаммов)             |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 01.12.2007          | 4                                    | 1                                                 | <i>B. subtilis</i>                              |
| 01.01.2008          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i>     |
| 01.02.2008          | 2                                    | 1                                                 | <i>B. mesentericus</i>                          |
| 01.03.2008          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i>     |
| 01.04.2008          | 4                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                              |
| 01.05.2008          | 6                                    | 3                                                 | <i>B. subtilis</i>                              |
| 01.07.2008          | 2                                    | 1                                                 | <i>B. lichneformis</i>                          |
| 01.09.2008          | 2                                    | 3                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i> (2) |
| 01.10.2008          | 5                                    | 3                                                 | <i>B. subtilis</i> (2), <i>B. mesentericus</i>  |
| 01.11.2008          | 3                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                              |
| 01.12.2008          | 2                                    | 1                                                 | <i>B. lichneformis</i>                          |
| 01.01.2009          | 3                                    | 1                                                 | <i>B. mesentericus</i>                          |

Анализ численности микроорганизмов в муке пшеничной свидетельствовал о достаточно стабильном содержании мезофильных бактерий (сотни тысяч КОЕ/г) в данном ингредиенте на протяжении всего периода исследований. Исключение составили, как и в случае с мукой ржаной сеяной, пробы муки пшеничной, отобранные в сентябре 2008 г., содержащие более высокое количество микроорганизмов (рис. 2). Видовой состав микробиоты пшеничной муки был представлен 12 штаммами вида *B. subtilis*, 7 штаммами вида *B. mesentericus* и 2 штаммами вида *B. lichneformis*.

Результаты исследований микробиоты солода ржаного приведены на рис. 3 и в табл. 3.

Анализ результатов микробиологических исследований образцов солода показал следующее. Количество мезофильных бактерий в 1 г солода ферментированного составляло сотни тысяч – десятки миллионов КОЕ, а солода неферментированного – миллионы КОЕ. Полу-

ченные данные указывают на возможное несоблюдение режимов хранения данного сырьевого ингредиента. Видовой состав микробиоты солода ферментированного был представлен 9 штаммами вида *B. pumilus*, 9 штаммами вида *B. megaterium* и 4 штаммами вида *B. sphaericus*. Аналогичный состав микробиоты был характерен и для солода неферментированного. Отличие наблюдалось только в преобладании штаммов вида *B. sphaericus* (12 штаммов).

Результаты исследований микробиоты хлеба представлены на рис. 4 и в табл. 4.

На рис. 4 показано, что в процессе выпечки содержание микроорганизмов снижалось на 2–3 порядка. Однако изучение выделенных культур свидетельствовало о том, что микроорганизмы, способные вызвать «картофельную болезнь» хлеба, остаются жизнеспособными, несмотря на высокие температурные режимы процесса выпечки. При этом среди выживших микроорганизмов обнаруживались виды *B. subtilis* и *B. mesentericus*.

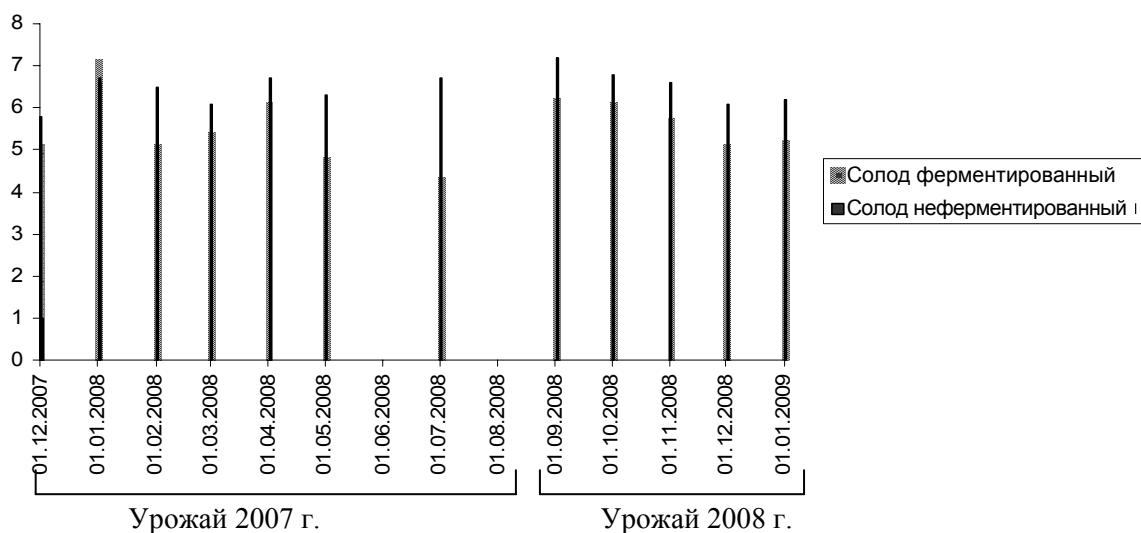


Рис. 3. Изменение количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в солоде ржаном ферментированном и неферментированном за исследуемый период

Таблица 3

Видовой состав микробиоты солода ржаного за исследуемый период

| Период исследования | Количество выделенных культур, штамм | Количество спорообразующих микроорганизмов, штамм | Видовой состав (количество штаммов) |                                              |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|
|                     |                                      |                                                   | солод ферментированный              | солод неферментированный                     |
| 01.12.2007          | 6                                    | 4                                                 | <i>B. pumilus</i>                   | <i>B. pumilus</i> , <i>B. sphaericus</i> (2) |
| 01.01.2008          | 6                                    | 4                                                 | <i>B. megaterium</i> (2)            | <i>B. sphaericus</i> (2)                     |
| 01.02.2008          | 4                                    | 2                                                 | <i>B. sphaericus</i>                | <i>B. pumilus</i>                            |
| 01.03.2008          | 6                                    | 4                                                 | <i>B. pumilus</i>                   | <i>B. megaterium</i> (3)                     |
| 01.04.2008          | 4                                    | 4                                                 | <i>B. pumilus</i>                   | <i>B. sphaericus</i> (3)                     |
| 01.05.2008          | 6                                    | 3                                                 | <i>B. pumilus</i>                   | <i>B. sphaericus</i> (2)                     |
| 01.07.2008          | 4                                    | 2                                                 | <i>B. megaterium</i>                | <i>B. megaterium</i>                         |
| 01.09.2008          | 8                                    | 5                                                 | <i>B. pumilus</i> (3)               | <i>B. megaterium</i> (2)                     |
| 01.10.2008          | 6                                    | 4                                                 | <i>B. sphaericus</i> (3)            | <i>B. sphaericus</i>                         |
| 01.11.2008          | 10                                   | 4                                                 | <i>B. pumilus</i> (2)               | <i>B. sphaericus</i> (2)                     |
| 01.12.2008          | 4                                    | 3                                                 | <i>B. megaterium</i> (2)            | <i>B. pumilus</i>                            |
| 01.01.2009          | 12                                   | 6                                                 | <i>B. megaterium</i> (4)            | <i>B. pumilus</i> (2)                        |



Рис. 4. Изменение количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в хлебе «Нарочанский» за исследуемый период



Таблица 4

## Видовой состав микробиоты хлеба «Нарочанский» за исследуемый период

| Период исследований | Количество выделенных культур, штамм | Количество спорообразующих микроорганизмов, штамм | Видовой состав (количество штаммов)            |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 01.12.2007          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i>    |
| 01.01.2008          | 3                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i>    |
| 01.02.2008          | 3                                    | 1                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.03.2008          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.04.2008          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.05.2008          | 4                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.07.2008          | 3                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i>    |
| 01.09.2008          | 4                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i>    |
| 01.10.2008          | 6                                    | 3                                                 | <i>B. subtilis</i> (2), <i>B. mesentericus</i> |
| 01.11.2008          | 2                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |
| 01.12.2008          | 3                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i>    |
| 01.01.2009          | 4                                    | 2                                                 | <i>B. subtilis</i>                             |

Результаты исследования количественного и видового состава микробиоты зернового сырья и готовой продукции приведены в табл. 5, из которой видно, что средняя численность микроорганизмов в 1 г зернового сырья, собранного в 2007–2008 гг., различалась незначительно, за исключением муки пшеничной 1-го сорта. Видовой состав микробиоты хлеба «Нарочанский» представлен теми же видами спорообразующих микроорганизмов, которые были выделены нами из образцов муки (табл. 5).

**Заключение.** Анализ результатов проведенных нами исследований позволяет сделать следующие выводы:

- источником контаминации готовой продукции бациллярными микроорганизмами является зерновое сырье;
- в процессе выпечки заварного хлеба общая численность бактерий снижалась на 2–3 порядка;
- температурные режимы выпечки заварных хлебов недостаточны для гибели бацилл, способных вызвать «картофельную болезнь» хлеба.

Таблица 5

## Количественный и видовой состав зернового сырья и готовой продукции

| Продукт                         | Среднее количество микроорганизмов, КОЕ/г |                | Видовой состав, % от выделенных микроорганизмов                                        |                                                                                                             |
|---------------------------------|-------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                 | Урожай 2007 г.                            | Урожай 2008 г. | Урожай 2007 г.                                                                         | Урожай 2008 г.                                                                                              |
| Мука ржаная сеяная              | $2 \cdot 10^5$                            | $9 \cdot 10^5$ | <i>B. subtilis</i> (48),<br><i>B. mesentericus</i> (4)                                 | <i>B. subtilis</i> (50),<br><i>B. mesentericus</i> (6),<br><i>B. pumilus</i> (6),<br><i>B. polymyxa</i> (6) |
| Мука пшеничная 1-го сорта       | $3 \cdot 10^5$                            | $2 \cdot 10^6$ | <i>B. subtilis</i> (36),<br><i>B. mesentericus</i> (14),<br><i>B. lichneformis</i> (5) | <i>B. subtilis</i> (33),<br><i>B. mesentericus</i> (27),<br><i>B. lichneformis</i> (7)                      |
| Солод ржаной ферментированный   | $4 \cdot 10^5$                            | $6 \cdot 10^5$ | <i>B. pumilus</i> (11),<br><i>B. megaterium</i> (8),<br><i>B. sphaericus</i> (3)       | <i>B. pumilus</i> (13),<br><i>B. megaterium</i> (15),<br><i>B. sphaericus</i> (7)                           |
| Солод ржаной неферментированный | $3 \cdot 10^6$                            | $5 \cdot 10^6$ | <i>B. pumilus</i> (6),<br><i>B. megaterium</i> (11),<br><i>B. sphaericus</i> (25)      | <i>B. pumilus</i> (8),<br><i>B. megaterium</i> (5),<br><i>B. sphaericus</i> (8)                             |
| Хлеб «Нарочанский»              | $4 \cdot 10^3$                            | $7 \cdot 10^3$ | <i>B. subtilis</i> (53),<br><i>B. mesentericus</i> (16)                                | <i>B. subtilis</i> (42),<br><i>B. mesentericus</i> (16)                                                     |

## Литература

1. Рахимберлина, Р. М. Частота обнаружения *Bac. mesentericus* в мучных изделиях и влияние его на пищевые качества хлеба / Р. М. Рахимберлина // II объединенный съезд гигиенистов, эпидемиологов и инфекционистов Казахстана: материалы: в 2 т., Алма-Ата, 3–5 сент. 1975 г. – Алма-Ата, 1975. – Т. 1. – С. 253–254.
2. Rogers, R. *Bacillus* isolated from refrigerated doughs, wheat flour and wheat / R. Rogers // *Cereal Chem.* – 1978. – № 5. – P. 671–674.
3. Abd-et-Malek, Y. Microbiological studies on Egyptian «Balady» bread-making II Microbial and chemical changes during dough fermentation / Y. Abd-et-Malek, M. A. El-Leithy, Y. N. Awad // *Chem., Microbiol., Technol. Lebensm.* – 1974. – № 5. – P. 148–153.
4. King, B. D. Microbial inhibition in bakery products a review / B. D. King // *Baker's Dig.* – 1981. – № 5. – P. 8–10, 12.
5. Афанасьева, О. В. Микробиологический контроль хлебопекарного производства / О. В. Афанасьева. – М.: Пищевая пром-сть, 1976. – 143 с.
6. Granum, P. E. Analysis of enterotoxin production by *Bacillus cereus* from dairy products, food poisoning incidents and non-gastrointestinal infections / P. E. Granum, S. Brynestad, J. M. Kramer // *Intern. J. Food Microbiol.* – 1993. – № 17. – P. 269–279.
7. Зверева, Л. Ф. Технология и технико-химический контроль хлебопекарного производства / Л. Ф. Зверева, З. С. Немцова, Н. П. Волкова. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 416 с.
8. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов: ГОСТ 10444.15-94. – Введ. 01.07.1996. – Минск: Госстандарт, 1994. – 12 с.
9. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для студентов вузов / А. И. Нетрусов [и др.]; под ред. А. И. Нетрусова. – М.: Академия, 2005. – 608 с.
10. Определитель бактерий Берджи: в 2 т. / пер. с англ.; под ред. Дж. Хоулта [и др.]. – М.: Мир, 1997. – Т. 2. – 368 с.
11. Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества *Staphylococcus aureus*: ГОСТ 10444.2-94. – Введ. 01.07.1996. – Минск: Госстандарт, 1994. – 16 с.
12. Продукты пищевые. Метод определения *Bacillus cereus*: ГОСТ 10444.8-88. – Введ. 01.01.1990. – М.: Госстандарт, 1988. – 16 с.

В. В. Буцкий, доцент;  
С. С. Ветохин, доцент; И. В. Ненартович, аспирант

## ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

The article is dedicated to the investigations of conductometry method features, in particularly, for fast detection of food products adulteration. The factors, which contribute in the method accuracy, are described. The electrolytic cells classification is given, their advantages and disadvantages are displayed. The specialty and multiplicity of adherent samples testing is demonstrated. The prospective cell construction for this case is developed. This construction gives the opportunity to extend the field of application of conductometry method. Diagrams of dependency of falsified additions' concentration on electrical conduction of milk are presented.

**Введение.** С каждым годом на упаковке пищевых продуктов растет информация об их составе. Нетрудно представить, каким аналитическим аппаратом должно обладать любое предприятие пищевой промышленности для регулярного определения такого большого количества компонентов в выпускаемых продуктах в условиях постоянного увеличения объемов производства и расширения ассортимента. Именно поэтому сегодня пищевая промышленность нуждается в быстрых, надежных и рентабельных методах получения необходимой информации относительно состава, свойств и качества продукции.

Ранее отмечалось [1], что метод кондуктометрии по сравнению с классическими химическими способами прост и удобен, обладает достаточной точностью и позволяет оперативно решать ряд важных научно-исследовательских и производственных задач, в частности осуществлять оперативный контроль качества пищевой продукции.

Все кондуктометрические методы можно классифицировать по нескольким признакам.

В зависимости от того, какой параметр зондирующего электрического сигнала несет информацию об электропроводности измеряемого объекта, методы кондуктометрии делятся на две группы: амплитудные или амплитудно-фазовые и частотные. В первом случае амплитуда или амплитуда и фаза проходящего через кондуктометрическую ячейку сигнала функционально связаны с электропроводностью электролита. Во втором случае эта роль выпадает на долю частоты переменного тока.

По принципу наличия или отсутствия гальванического контакта исследуемого образца с входными цепями измерителя электропроводности кондуктометрические методы дополнительно разделяют на контактные и бесконтактные.

Исходя из типа рабочего тока (напряжения), получаемого от источника в измерительном устройстве, различают постоянно-токовые и переменнo-токовые кондуктометрические способы. Существуют низкочастотные (частота тока  $<10^5$  Гц) и высокочастотные ( $>10^5$  Гц) пе-

ременно-токовые методы. Эти способы основаны на применении мостовой либо компенсационной схемы, а также схем сравнения и прямого измерения тока, протекающего через ячейку, или напряжения на ней. Преимущество постоянно-токовых методов заключается в простоте используемых приборов и приемов измерения. В частности, отсутствует необходимость заземления и экранировки с раздельной балансировкой элементов схемы. Основные недостатки связаны с трудностью точного измерения электропроводности из-за значительных поляризационных эффектов.

При работе на постоянном токе чаще всего пользуются компенсационными схемами, так как в этом случае поляризация электродов в момент измерения и выделяемое при прохождении тока через ячейку джоулево тепло сводятся к минимуму. Схемы сравнения амперметра-вольтметра на постоянном токе, а также более сложные мостовые четырехплечевые схемы из-за низкой чувствительности и недостаточной точности мало распространены. Все низкочастотные контактные переменнo-токовые амплитудные и амплитудно-фазовые способы, в особенности мостовой метод на переменном токе звуковой частоты, отличаются высокой точностью. Кроме того, они позволяют перейти на прямоотсчетные измерения, и наиболее детально разработаны как методически, так и с точки зрения схемотехники.

Каждому из перечисленных способов присущи свои достоинства и недостатки. Однако контактные методы, благодаря своей точности, теоретической обоснованности, удобству для автоматизации и широкой распространенности в лабораторной и промышленной практике, занимают особое положение. Именно контактный аналоговый способ на переменном токе звуковой частоты, которым получено большое количество экспериментальных данных об электропроводности электролитов и строении растворов, до сих пор, несмотря на появление прецизионной бесконтактной аппаратуры, считается эталонным. При оценке достоверности результатов измере-

ния контактным или бесконтактным методом первому из них отдается предпочтение [2].

Однако проведение точных измерений электропроводности зависит в первую очередь от правильного выбора электролитической ячейки или кондуктометрического датчика, вторичного преобразователя (трансмиттера) и монтажной арматуры измерительного прибора.

Особое внимание следует уделять кондуктометрическим датчикам. Существуют двухэлектродные, четырехэлектродные и безэлектродные кондуктометрические датчики. Двухэлектродные датчики служат для работы в нижнем диапазоне проводимости (до 10 000 мкСм/см), четырехэлектродные датчики – для работы в среднем и высоком диапазоне (0,01–800 мСм/См) и безэлектродные кондуктометрические датчики – для работы в верхнем диапазоне (свыше 2000 мСм/см).

Современная конструкция двухэлектродного датчика представлена на рис. 1. Основной областью применения является измерение чистых и сверхчистых вод. Такой анализ будет точным при четко определенной константе ячейки и высоком сопротивлении раствора.



Рис. 1. Конструкция двухэлектродного датчика

В отличие от классических датчиков, четырехэлектродные измерительные ячейки обладают некоторыми существенными преимуществами за счет того, что поляризация происходит на одной паре электродов, а измерение сигнала – на другой. Основными особенностями таких датчиков являются:

- широкий диапазон измерения с одной константой ячейки;
- отсутствие поляризации на измерительных электродах;
- более широкие возможности очистки датчика по сравнению с двухэлектродными.

Кроме того, фактически измеряемым параметром является не сопротивление (как в случае двухэлектродных датчиков), а падение напряжения обеспечивает большую точность измерения и, как следствие, возможность применения таких датчиков при определении концентрации щелочей, кислот и различных солей. Индуктивные (или безэлектродные) датчики проводимости состоят из двух концентрических катушек индуктивности в корпусе из диэлектрического полимерного материала. При наложении переменного напряжения на пер-

вичную обмотку датчика создается магнитное поле. В результате возникает электрический ток, пропорциональный проводимости анализируемого раствора, который измеряется на вторичной обмотке. Датчики такого типа обладают следующими преимуществами:

- 1) отсутствие поляризации как таковой;
- 2) полная изоляция измерительной части датчика от контакта с внешней средой;
- 3) отсутствие влияния на результат измерения таких явлений, как загрязнение датчика, образование пленок или иных отложений;
- 4) возможность работы датчика в агрессивных средах и очень концентрированных растворах [3].

Важнейшей частью кондуктометрических датчиков являются ячейки, от конструкции и свойств которых в значительной мере зависит точность измерений электропроводности. Поэтому к ячейке предъявляют особые требования. Классическая ячейка Кольерауша с регулируемым расстоянием между электродами в настоящее время вышла из употребления, потому что близость выводов электродов в такой ячейке приводит к появлению дополнительной «паразитной» емкости. Как правило, применяют ячейки, в которых положение электродов строго фиксировано. Они различаются по форме и объему сосудов, площади электродов и расстоянию между ними, способу перемешивания раствора, герметичности и т. д. Можно выделить следующие типы ячеек для измерения электропроводности:

- ячейки с жестко закрепленными в сосуде электродами, в которые заливается определенный объем раствора;
- ячейки, в которых электроды жестко закреплены относительно друг друга и погружаются в сосуд перед измерением электропроводности;
- ячейки проточного типа, в которых раствор непрерывно перемещается, а электроды остаются неподвижными.

Для кондуктометрического титрования применяют обычные ячейки. Раствор при титровании перемешивают механической или магнитной мешалкой. Площадь электродов и расстояние между ними выбирают в зависимости от измеряемого сопротивления. При измерениях в неводных растворах, имеющих высокое сопротивление, используют электроды с площадью  $\sim 4 \text{ см}^2$  и расстоянием между ними  $\sim 2 \text{ см}$ . Ячейки погружного типа можно помещать непосредственно в исследуемые растворы. Их применяют при проведении измерений, допускаемая погрешность которых не менее 0,5%. При выполнении прецизионных измерений поверхность платиновых электродов необходимо платинировать. Блестящая платина пригодна

для проведения кондуктометрического титрования и измерений, не требующих высокой точности.

Промышленные кондуктометрические датчики в зависимости от конструкции могут иметь кольцевые концентрические или плоские параллельные электроды, изготовленные из нержавеющей стали или углерода. В очень агрессивных средах используют электроды из золота, платины или палладия. По типам применения различают датчики для проточных систем и для измерения в резервуарах [4].

**Основная часть.** В настоящее время существуют разнообразные типы кондуктометров мостового типа различной степени сложности с преимущественно активными и активно-реактивными плечами, которые работают по принципу уравновешенного, неуравновешенного или квазиуравновешенного моста. Реже используют переменного-токовые кондуктометры компенсационного типа и схемы сравнения с одновременным либо последовательным сравнением измеряемого сопротивления электролита с образцом [4].

В большинстве универсальных приборов, в частности кондуктометре ЕС 215R производства немецкой фирмы Hanna, используются двухэлектродные датчики. Конструктивно чаще всего эти датчики выполняются в виде двух цилиндров разных диаметров, причем цилиндр меньшего диаметра находится внутри цилиндра с большим диаметром. Измеряемая жидкость поступает в пространство между внутренним и внешним цилиндрами. Данная конструкция обеспечивает проведение измерений в диапазоне 0,01–10 000 мкСм/см с ошибкой 0,1%, что было показано в работе [1]. Серьезным недостатком данной конструкции является то, что исследуемые жидкости должны обладать малой вязкостью и после проведения измерений легко и быстро удаляться с поверхности электродов датчика.

С указанным недостатком авторы столкнулись при исследовании влияния различных добавок на проводимость молока и меда, т. е. при обнаружении фальсификации этих продуктов. Известно [5], что удельная электрическая проводимость неразбавленного меда та же, что и у дистиллированной воды. Она обусловлена содержащимися в нем минеральными веществами, органическими кислотами и белками и зависит от происхождения меда, концентрации раствора и температуры. При разбавлении меда водой этот показатель увеличивается, достигая максимума в 20–30%-ных растворах. Существует зависимость показателя от ботанического происхождения меда, содержания зольных элементов. Из светлых медов самую низкую удельную электрическую проводимость имеет акациевый мед – 0,0165 См/м, а самую высокую – липовый – 0,0573 См/м. У темных видов

меда удельная проводимость выше, чем у светлых. Так, удельная проводимость гречишного меда составляет 0,0734 См/м, что и подтверждается более высоким содержанием в нем минеральных веществ. Таким образом, зная удельную электрическую проводимость различных сортов меда, можно определить соответствие заявленных параметров качества представленного образца меда истинным.

При проведении исследований проводимости образца одного сорта свежего меда кондуктометром ЕС 215R сходимость результатов получалась на уровне нескольких процентов, что явно недопустимо. Подтверждением о непригодности стандартного двухэлектродного датчика рассмотренной конструкции служит и работа [6], в которой для распознавания мастита у коров используется специальный четырехкамерный датчик.

К аналогичным выводам привели и наши исследования фальсификации молока соевой мукой с помощью настольного кондуктометра с автоматической подстройкой диапазона на базе микропроцессора HI 2300 фирмы Hanna Instruments. В результате проведенного эксперимента была определена зависимость электропроводности приготовленных проб молока от добавления соевой муки. Данная зависимость представляет собой немонокотонную кривую: электропроводность молока резко уменьшается при добавлении небольших навесок (около 0,1 г соевой муки), а затем плавно растет при увеличении концентрации соевой муки в пробе (рис. 2). В ходе исследований также было установлено, что при изменении температуры образца характер кривой качественно не изменяется, в частности провал в области малых концентраций примерно сохраняет свое положение (рис. 3). Однако при добавлении большого количества соевой муки увеличивалась и вязкость молока, что затрудняло проведение измерений. В том числе возникали проблемы при очистке электрода, ухудшалась воспроизводимость результатов измерений. Поэтому было решено изготовить кондуктометрическую ячейку на базе 50-миллилитрового стаканчика из инертного пластика и двух графитовых электродов. Для измерения проводимости исследуемых жидкостей, заливаемых в ячейку, использовалась известная схема четырехплечевое уравновешенного моста [7], на который подается переменное напряжение частотой 1000 Гц.

**Заключение.** В результате проведенных испытаний показана возможность определения фальсификации сорта меда с помощью простой кондуктометрии. Обнаружена немонокотонная зависимость проводимости содержащих примеси соевой муки образцов молока от их концентрации. Показаны недостатки стандартной техники кондуктометрии для измерения вязких образцов, предложена конструкция кондуктометрической ячейки.

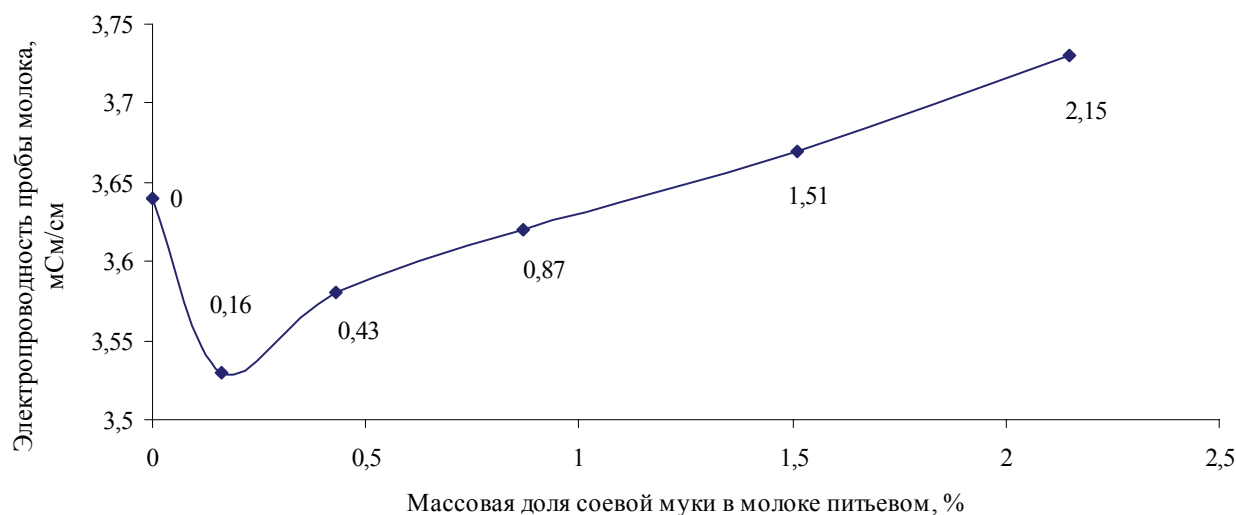


Рис. 2. Зависимость электропроводности молока питьевого от массовой доли добавленной соевой муки при 25°C

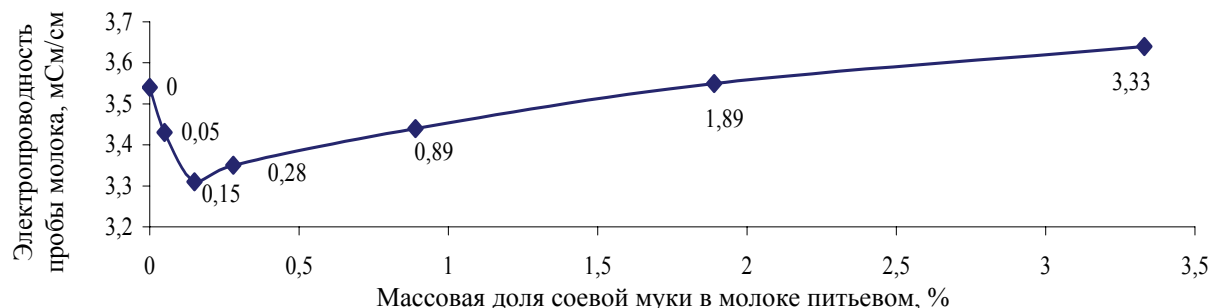


Рис. 3. Зависимость электропроводности молока питьевого от массовой доли добавленной соевой муки при 14,5°C

### Литература

1. Буцкий, В. В. Кондуктометрические методы исследования / В. В. Буцкий, С. С. Ветехин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 259–262.
2. Грихилес, М. С. Контактная кондуктометрия: теория и практика метода / М. С. Грихилес, Б. К. Филановский. – Л.: Химия, 1980. – 176 с.
3. Промышленные аналитические системы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mtrus.com/process/conductivity/theor/>. – Дата доступа: 13.02.2008.
4. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – 592 с.
5. Получение молока по системе «Impulsa» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.impulsa-ag.de>. – Дата доступа: 15.05.2008.
6. Анализатор мастита «Экотест-303» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.econix.ru>. – Дата доступа: 24.02.2008.
7. Худякова, Т. А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 303 с.

# МЕТОД ТОЧКИ РОСЫ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ АКТИВНОСТИ ВОДЫ В ЖИДКОСТЯХ

The article is dedicated to the analysis of the actual problem of water activity determination in meals. The parameter provides the most accurate information on the free water sample humidity for microbiological, chemical and ferment stability determination of soon-rotting products. The survey of available methods of water activity measurement is given. The most prospective methods are emphasized. The dew point method, which is very popular in the modern devices, is analyzed in more details. Some its disadvantages are shown when it is applied for liquid samples testing. The available way of their disposal is displayed.

**Введение.** Активность воды ( $A_w$ ) является одним из наиболее важных факторов при определении качества и безопасности пищевых продуктов. Значение  $A_w$  оказывает воздействие на их срок хранения, безопасность, структуру, вкус и запах. Хотя температура, pH и другие факторы также могут влиять на то, будут ли и как быстро будут расти микроорганизмы в продукте, значение активности воды может дать объяснение процессам их развития во многих случаях. Параметр  $A_w$  обеспечивает более точную информацию по сравнению с результатами измерения общей влажности в отношении микробиологической, химической и ферментной стабильности скоропортящихся веществ [1].

**Основная часть.** Понятие активности воды выводится из фундаментальных принципов термодинамики и физической химии. При определении активности воды на основе термодинамического принципа должны выполняться некоторые требования, в частности термодинамическое равновесие системы. При этом для чистой воды  $A_w = 1,0$ .

Как известно, в равновесном состоянии химический потенциал, т. е. термодинамическая активность или энергия на моль вещества, двухфазной парогазовой системы составляет:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{f}{f_0}, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  – химический потенциал чистого вещества при температуре  $T_0$ , Дж · моль<sup>-1</sup>;  $R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>;  $f$  – летучесть или способность вещества к испарению;  $f_0$  – способность чистого вещества к улетучиванию.

Для практических целей при большинстве условий, в которых находятся пищевые продукты, коэффициент летучести с хорошим приближением пропорционален давлению паров воды над испаряющей поверхностью, поэтому:

$$A_w = \frac{f}{f_0} \approx \frac{p}{p_0}, \quad (2)$$

где  $p$  – давление паров воды над поверхностью вещества;  $p_0$  – давление паров чистой воды в тех же условиях.

При достижении равновесия в системе величина химического потенциала  $\mu$  становится одинаковой во всех ее компонентах, в том числе в ее жидкой и паровой фазах. Поэтому химический потенциал воды в образце, а следовательно, и активность воды в нем могут быть определены путем измерения химического потенциала паров воды над поверхностью.

Однако измерение парциального давления паров воды над образцом в общем случае представляет собой непростую техническую задачу. В этой связи на практике пользуются данными для особой точки равновесия двух фаз – точкой росы. Для герметически изолированного объема отношение давлений  $p / p_0$  в данной точке соответствует равновесной относительной влажности  $H$ , %:

$$A_w = \frac{p}{p_0} = \frac{H}{100}. \quad (3)$$

При кажущейся простоте описанного подхода корректные определения активности должны учитывать значительное количество дополнительных факторов. Например, коллигативные эффекты растворенных веществ (например, соли или сахара) проявляются во взаимодействии с молекулами воды посредством диполь-дипольных, ионных сил и образования водородных связей и ведут к снижению значения активности. Капиллярные эффекты приводят к уменьшению давления паров воды над искривленным мениском жидкости по сравнению с существующим над ровной поверхностью.

Значительную роль играют иные поверхностные явления, в которых вода взаимодействует с химическими группами на недиссоциирующих ингредиентах (например, молекулах крахмала и белков) посредством диполь-дипольных сил, ионных связей ( $H_3O^+$  или  $OH^-$ ), ван-дер-ваальсовых сил (гидрофобные связи) и водородных связей. В пищевом продукте обнаруживаются все указанные выше факторы, которые снижают энергию воды и таким образом уменьшают относительную влажность паров над поверхностью образца. Вода оказыва-



ется замаскированной нехимическими связями, а ее состояние описывается уже не двумя основными фазами, а некоторым континуумом состояний. Часто эти факторы объединяют в две широкие группы осмотических и матричных эффектов.

С учетом этих взаимодействий и их влияния на давление паров и измеренное значение активности воды последнюю можно рассматривать как долю «свободной» или «доступной» воды в системе. Некоторая искусственность этих терминов оказывается, тем не менее, вполне оправданной: даже слабосвязанные в соответствии с указанными выше механизмами молекулы воды становятся менее доступными для микробиологических объектов.

Активность воды зависит также от температуры образца, поскольку тепловые колебания «матрицы» молекул воды ведут к разрушению механизмов связей и освобождению ранее недоступной их части. Для некоторых продуктов активность воды повышается с увеличением температуры, у других – снижается. У большинства продуктов с высоким содержанием влаги значение  $A_w$  незначительно меняется с температурой. В этой связи предсказание значения  $A_w$  в пищевых продуктах, как правило, не точны, а определение активности воды в них должны проводиться экспериментально [2].

Современные способы определения содержания воды можно разбить на следующие группы: химические, гравиметрические, манометрические и гигрометрические (равновесные), теплофизические и электрофизические, методы разделения, спектрофотометрические, методы ЯМР, радиохимические. Многообразие перечисленных способов измерения влажности можно классифицировать на основе двух основных принципов:

- прямые методы определения влажности, к которым относятся химические, гравиметрические, манометрические способы и методы разделения;

- косвенные способы, основанные на измерении физической характеристики, зависящей от влажности материала, например термические и электрофизические методы, инфракрасные (ИК), ЯМР и др.

Значительные перспективы имеет применение метода ЯМР, который дает возможность определить не только содержание воды, но и исследовать ее связь с сухим скелетом материала или с другими веществами в растворе. Этот способ основан на поглощении энергии радиочастотного электромагнитного поля ядрами атомов водорода воды в скрещенном магнитном поле. При заданных условиях, определяемых связями обладающих магнитным моментом ядер с окружающими молекулами, происходит резонансное поглощение энергии.

По расположению и ширине (для спектроскопии низкого разрешения) этих линий можно судить и о содержании, и о типе связей воды в образце.

Применение метода ИК-спектроскопии основано на использовании свойства гидроксильной группы в соединениях сильно поглощать электромагнитную энергию в ИК-области. Поэтому по полосам поглощения ИК-излучения можно судить о содержании воды.

Ранее для определения равновесной относительной влажности продуктов применяли тензиметрический метод Ван-Бамелена. Это статический способ, согласно которому образцы материала с заранее определенным влажностным содержанием выдерживаются в эксикаторах над водным раствором серной кислоты или различных солей. Известной концентрации растворов соответствует при данной температуре определенное парциальное давление пара, т. е. определенное значение  $A_w$ . Образцы периодически взвешиваются на аналитических весах до достижения постоянной массы, при которой влажность их соответствует равновесной. Этот метод остается эталонным и в настоящее время, несмотря на его высокую трудоемкость и продолжительность анализа.

Для многих пищевых продуктов равновесие наступает через значительное время, что не только усложняет опыт, но и может привести к порче продукта. Поэтому распространение получили динамические методы, при которых применяли продувку кондиционированной среды над слоем продукта или через него. Недостатком ускоренных способов является то, что при продувке может происходить унос легкого дисперсного продукта. Было предложено использовать вакуум, как в статических установках, так и в установках динамического типа [3].

Сегодня созданы приборы, позволяющие проводить измерения активности воды в образцах путем измерения точки росы на охлаждаемом зеркале. Основным преимуществом таких приборов являются быстроедействие, точность, легкость в использовании.

В приборе, использующем этот метод, образец пребывает в равновесии с воздушной прослойкой измерительной камеры, в которой находится зеркало и устройство, обнаруживающее конденсацию влаги на нем. В равновесном состоянии относительная влажность воздуха в камере в соответствии с выражением (3) имеет такое же значение, как и активность воды образца. Температура зеркала точно контролируется термоэлектрическим датчиком. Момент появления первой конденсации на зеркале фиксируется фотоэлементом, который распознает изменение интенсивности отраженного от зеркала светового пучка. Соответствующая

этому моменту температура зеркала отображается на дисплее.

Однако для достижения равновесного состояния фаз измерения точки росы прибор повторяет многократно. С целью ускорения процесса достижения равновесия внутри камеры устраивается циркуляция воздуха. Во избежание образования капель жидкости и их оседания на зеркале метод не применяют для измерения активности воды в растворах со свободной поверхностью. Вместо этого ведут измерения активности системы в насыщенном целлите или в смоченной фильтровальной бумаге. Этот метод измерения активности воды используется в приборах «AquaLab 3», «AquaLab 3TE», «AquaLab 4TE» и «AquaLab 4TEV», «Rometer RM-10» [1].

Применение описанного метода для жидких продуктов может оказаться некорректным из-за влияния инертного наполнителя (целлита, бумаги), способного изменить состояние поверхности раздела фаз измеряемой системы. Кроме того, изготовители не дают точной рекомендации о количестве порошка целлита, которое необходимо для измерения активности воды в жидких образцах. Применяемое в инструкциях понятие «не чрезмерно увлажненный» довольно субъективно и требует уточнения путем проведения дополнительных исследований.

При использовании фильтровальной бумаги следует принимать меры предосторожности, так как при ее чрезмерном измельчении и небольшом увлажнении возможно загрязнение зеркала частичками бумаги и волокнами, переносимыми циркулирующим воздухом.

В результате изучения влияния количества порошка целлита на величину активности воды мы получили, что при увеличении массовой доли целлита происходит заметное уменьшение (несколько процентов) величины активности воды (табл. 1). Значения  $A_w$ , достаточно близкие к единице, при этом не были достигнуты, а дальнейшее снижение массовой доли наполнителя оказалось невозможным из-за появления свободной жидкости в кювете. В то же время влияние инертного наполнителя на активность воды в насыщенном растворе поваренной соли фактически не было обнаружено (табл. 2).

В этих опытах при использовании вместо целлита фильтровальной бумаги, в которой капиллярные явления проявляются в большей степени, чем в целлите, наблюдалось более чем 1,5%-ное снижение активности. Данное обстоятельство вполне объясняется явлением капиллярной конденсации Кельвина, в результате которого логарифм

давления над искривленной капиллярной поверхностью изменяется пропорционально коэффициенту поверхностного натяжения.

Таблица 1

**Значения активности дистиллированной воды в зависимости от количества инертного наполнителя**

| Номер образца | Вид наполнителя | Массовая доля наполнителя, % | $A_w$ |
|---------------|-----------------|------------------------------|-------|
| 1             | Целлит          | 38,7                         | 0,948 |
| 2             |                 | 29,7                         | 0,989 |
| 3             | Бумага          | 21,8                         | 0,971 |
| 4             |                 | 15,7                         | 0,990 |

Таблица 2

**Значения активности воды насыщенного раствора NaCl в зависимости от количества инертного наполнителя**

| Номер образца | Вид наполнителя | Массовая доля наполнителя, % | $A_w$ |
|---------------|-----------------|------------------------------|-------|
| 1             | Целлит          | 20,6                         | 0,751 |
| 2             |                 | 14,8                         | 0,750 |
| 3             | Бумага          | 21,8                         | 0,742 |
| 4             |                 | 15,7                         | 0,744 |

**Заключение.** В результате проведенных испытаний установлено, что применение инертных наполнителей, в том числе рекомендованных изготовителем приборов, для определения активности воды в жидких пищевых продуктах методом точки росы не обеспечивает получения корректных данных, что объясняется возникновением в поглотителе дополнительных явлений, например капиллярных, способных в определенной мере оказывать воздействие на результат. Типы возможных поглотителей должны выбираться с учетом содержания в пробе жидкого пищевого продукта компонентов, изменяющих состояние границы фаз.

### Литература

1. Rotronic. Анализаторы активности воды лабораторные [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecoinstrument.ru>. – Дата доступа: 14.10.2008.
2. Wasseraktivitäts messgerate [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nagy-instruments.de/aw-value.html>. – Дата доступа: 03.03.2009.
3. Гинзбург, А. С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов / А. С. Гинзбург, И. М. Спаина. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 280 с.

Н. С. Ручай, доцент; М. В. Рымовская, ассистент; Е. В. Марьина, студентка

## АНАЭРОБНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНОЙ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Wood-fibrous production wastewater treatment process at anaerobic bioreactors by spontaneously developing microorganisms has been investigated. Microbial destruction of dissolved pollution and bioflocculation sedimentation of suspended solids by exopolysaccharides of bacterial cells processes occur at bioreactor. Possibility of reducing dirtiness level of wastewater with effectiveness 70–90% by chemical oxygen demand index in the time of organic loading rate  $2,2 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$  have been shown.

**Введение.** В производстве древесноволокнистых плит образуются сточные воды с высоким уровнем загрязненности, особенность которых состоит в том, что они содержат, кроме растворенных компонентов (углеводы, органические кислоты и др.), значительное количество трудно-деструктируемой взвешенной массы, которая не осаждается в гравитационном поле при длительной выдержке. Высокий уровень загрязненности по показателю химического потребления кислорода (ХПК) затрудняет биологическую очистку сточной воды в классических аэробных сооружениях, а применение различных методов флотационной очистки [1] при значительных энергозатратах на процесс не обеспечивает удаление растворенных компонентов. Комбинированные схемы полной очистки сточных вод для сброса в естественный водоем не применимы из-за громоздкости технологического процесса. Необходим поиск новых решений для создания эффективной и малоэнергозатратной технологии, обеспечивающей предварительную очистку сточной воды до уровня загрязненности, который позволяет сбросить очищенную воду в городскую канализационную сеть либо вернуть ее в производство для замены части воды, используемой на технологические нужды. Такая технология может быть создана на базе современных конструкций анаэробных биореакторов, которые выгодно отличаются низкими энергетическими затратами и достаточно широко применяются в европейских странах.

В настоящей работе поставлена задача исследовать процесс анаэробной очистки сточной воды производства древесноволокнистых плит.

**Объекты и методы исследований.** Объектом исследования являлась сточная вода Бобруйского завода древесноволокнистых плит, имеющая следующие показатели: рН 4,5–4,8, ХПК 18 400 мг  $\text{O}_2/\text{л}$ , взвешенные вещества 2200 мг/л, сухой остаток 13 500 мг/л.

В исследованиях использовали биореакторы типа анаэробный биофильтр с иммобилизованными на полиамидном волокнистом носителе (насадка «ВИЯ») анаэробными микроорганизмами, спонтанно развивающимися в сточной воде. Плотность загрузки биореакторов носителем составляла 12 г/л. Процесс анаэробной очистки в периодическом режиме осуществляли в биореакторах объемом 0,5 л, которые эксплуа-

тировали в идентичных условиях, но при различных температурах (30 и 50°C). Температуру процесса поддерживали термостатированием биореакторов в суховоздушном термостате.

Для накопления микроорганизмов и иммобилизации их на носителе заполненные сточной водой биореакторы выдерживали в течение 15 сут. Затем обеспечивали их функционирование в отъемно-доливном режиме на протяжении 60 сут с регулярной заменой части жидкости (100–300 мл) в аппаратах на исходный сток.

После выхода биореакторов на стабильный режим работы производили залповую замену всей жидкости в биореакторах на разбавленную в 3 раза исходную сточную воду (эксперимент 1), разбавленную в 2 раза (эксперимент 2) и не разбавленную исходную сточную воду (эксперимент 3). Во всех экспериментах сточную воду предварительно нейтрализовали известковым молоком до величины  $\text{pH } 7,5 \pm 0,2$ , измерявшейся при помощи прибора «pH/ORP meter HANNA instruments» по инструкции производителя. Завышенный уровень рН использовали для частичной нейтрализации образующихся органических кислот и обеспечения оптимальных условий для жизнедеятельности метаногенных микроорганизмов.

Исследовали динамику изменения показателя ХПК и величины рН очищаемой воды, определяли содержание взвешенных веществ и сухого остатка в биологически очищенной воде, а также ее цветность. Показатели ХПК, содержание взвешенных веществ и сухого остатка определяли по [2], цветность воды оценивали по хромово-кобальтовой шкале при длине волны 420 нм в соответствии с [3]. Отбор проб очищаемой воды из биореактора осуществляли без нарушения анаэробности процесса через резиновую прокладку в крышке шприцем с удлиненной иглой.

Непрерывный процесс очистки производственного стока моделировали в анаэробном биофильтре с восходящим потоком жидкости (объем биореактора 1 л), который функционировал в мезофильном режиме (30°C). Дозирование сточной воды в биореактор осуществляли перистальтическим насосом с удельной скоростью разбавления среды в аппарате 0,01–0,04 ч<sup>-1</sup>. Скорость протока среды изменяли ступенчато. Отбор проб производили после полутора-двукратной смены объема жидкости в биореакторе при данной скорости

протока. Предварительно биореактор был выведен на стабильный режим работы непрерывной эксплуатации в течение 30 сут при малой (до 0,01 ч<sup>-1</sup>) скорости потока сточной воды.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Как показали результаты экспериментов, анаэробная обработка сточных вод производства древесноволокнистых плит в периодическом режиме приводит к снижению уровня загрязненности стока по ХПК на 75–90% (табл. 1).

На первый взгляд такая высокая степень деструкции загрязнений биоценозом анаэробных микроорганизмов маловероятна в связи с тем, что в сточной воде содержатся в большом количестве тонкодиспергированные частицы древесного материала. Известно [4], что лигнин практически не разрушается анаэробными бактериями.

Визуальные наблюдения показали, что спонтанно развивающиеся в биореакторе анаэробные бактерии вызывают дестабилизацию устойчивой дисперсной системы и осаждение древесной массы за счет флокулирующей способности экзополисахаридов бактериальных клеток.

Таким образом, высокая степень очистки сточной воды производства древесноволокнистых плит достигается за счет двух одновременно протекающих в биореакторе процессов: деструкции органических соединений микроорганизмами анаэробного ила и флокуляционного осаждения взвешенных частиц древесной массы.

Периодический процесс очистки в основном заканчивается через 170–250 ч. Во всех экспериментах термофильный режим анаэробной обработки сточной воды (50°C) более эффективен, чем мезофильный (30°C).

О преимуществе термофильного процесса анаэробной очистки сточной воды свидетельствуют также результаты определения содержания сухих веществ в биологически очищенной воде (рис. 1), а также данные по изменению цветности производственного стока в процессе очистки (рис. 2). Этот факт является значимым в связи с тем, что температура сточной воды производства древесноволокнистых плит составляет 50–55°C. Исходя из полученных экспериментальных результатов производственные сточные воды целесообразно подвергать очистке в анаэробных условиях без охлаждения, что обеспечивает повышение степени очистки.

Данные по эффективности функционирования анаэробного биореактора непрерывного действия (табл. 2) подтверждают результаты исследований, полученные при использовании непроточных биореакторов.

Таблица 1

**Эффективность очистки сточной воды в непроточных анаэробных биореакторах**

| Продолжительность<br>обработки, ч                                       | pH                       |      | ХПК биологически<br>очищенной воды, мг/л |       | Эффективность<br>очистки, % |      |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------|------------------------------------------|-------|-----------------------------|------|
|                                                                         | При температуре процесса |      |                                          |       |                             |      |
|                                                                         | 30°C                     | 50°C | 30°C                                     | 50°C  | 30°C                        | 50°C |
| Эксперимент 1 (загрязненность исходной сточной воды по ХПК 6 200 мг/л)  |                          |      |                                          |       |                             |      |
| 13                                                                      | 6,5                      | 6,8  | 3 500                                    | 3 200 | 43,5                        | 48,4 |
| 26                                                                      | 6,4                      | 6,5  | 2 500                                    | 2 100 | 59,6                        | 66,1 |
| 74                                                                      | 6,3                      | 5,9  | 1 900                                    | 1 200 | 69,4                        | 80,6 |
| 122                                                                     | 6,4                      | 5,7  | 1 500                                    | 850   | 75,8                        | 86,3 |
| 170                                                                     | 6,4                      | 5,8  | 1 150                                    | 600   | 81,5                        | 90,3 |
| Эксперимент 2 (загрязненность исходной сточной воды по ХПК 9 200 мг/л)  |                          |      |                                          |       |                             |      |
| 51                                                                      | 6,3                      | 5,9  | 7 900                                    | 6 100 | 14,1                        | 33,7 |
| 99                                                                      | 6,2                      | 5,8  | 7 400                                    | 3 400 | 19,6                        | 63,0 |
| 171                                                                     | 6,1                      | 5,7  | 4 200                                    | 2 900 | 54,3                        | 68,5 |
| 243                                                                     | 6,0                      | 5,5  | 2 200                                    | 2 000 | 76,1                        | 78,3 |
| Эксперимент 3 (загрязненность исходной сточной воды по ХПК 18 400 мг/л) |                          |      |                                          |       |                             |      |
| 51                                                                      | 6,4                      | 5,8  | 14 600                                   | 9 850 | 20,7                        | 46,5 |
| 99                                                                      | 6,3                      | 5,7  | 7 450                                    | 5 200 | 59,5                        | 71,7 |
| 171                                                                     | 5,9                      | 5,5  | 3 300                                    | 2 700 | 82,1                        | 85,4 |
| 243                                                                     | 5,8                      | 5,2  | 3 100                                    | 2 600 | 83,2                        | 85,9 |

Таблица 2

**Показатели функционирования проточного биореактора типа анаэробный биофильтр (загрязненность исходной сточной воды 9800 мг/л по ХПК)**

| Удельная скорость разбавления, ч <sup>-1</sup> | Время пребывания сточной воды в аппарате, ч | Уровень загрязненности биологически очищенной воды по ХПК, мг/л | Степень очистки сточной воды по ХПК, % | Удельная производительность биореактора, кг ХПК/(м <sup>3</sup> · сут) |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 0,013                                          | 77                                          | 2 800                                                           | 71,4                                   | 2,18                                                                   |
| 0,020                                          | 50                                          | 3 350                                                           | 65,8                                   | 3,10                                                                   |
| 0,040                                          | 25                                          | 6 000                                                           | 38,8                                   | 3,65                                                                   |

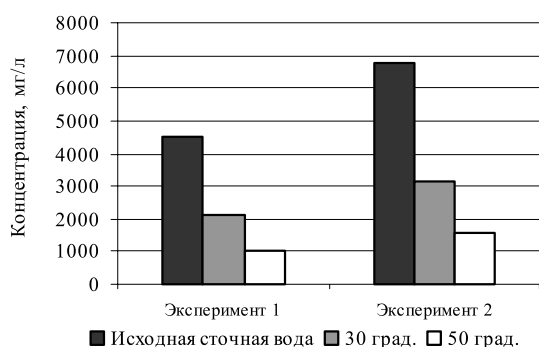


Рис. 1. Динамика изменения содержания сухого остатка при очистке сточной воды

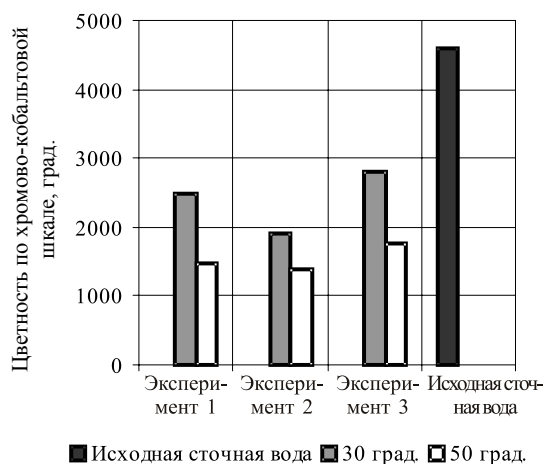


Рис. 2. Изменение цветности очищаемой воды по хромово-кобальтовой шкале

Степень очистки стока по ХПК 70% достигается при времени пребывания сточной воды в аппарате около 70 ч, удельная производительность биореактора составляет  $2,2 \text{ кг ХПК}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ .

Следует отметить, что в экспериментах использовали самую простую конструкцию анаэробного биореактора и имеется возможность применения биореакторов с более высокой производительностью.

**Закключение.** Таким образом, моделирование процесса очистки сточной воды производства древесноволокнистых плит в анаэробных биореакторах показало возможность эффективного использования анаэробного метода для предварительной очистки стока. Установлено, что высокая степень очистки сточной воды достигается за счет деструкции органических соединений микроорганизмами анаэробного ила и флокуляционного осаждения тонкодиспергированных частиц древесной массы экзополисахаридами бактериальных клеток.

### Литература

1. Мазурова, Е. Н. Эколого-экономическая эффективность мероприятий по производству ДВП мокрым способом в условиях Сибири / Е. Н. Мазурова, Р. С. Чистов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://science-bsea.narod.ru/2007/leskomp\\_2007/mazurova\\_eko.htm](http://science-bsea.narod.ru/2007/leskomp_2007/mazurova_eko.htm). – Дата доступа: 18.11.2008.
2. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье [и др.]. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
3. Емельянова, И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств / И. З. Емельянова. – М.: Лесная пром-сть, 1976. – 328 с.
4. Исследование процесса очистки сточных вод иммобилизованной микрофлорой / Н. С. Ручай [и др.] // Вестник БГУ. Сер. 2, Химия, биология, география. – 1996. – № 1. – С. 13–17.

Р. М. Маркевич, доцент; М. В. Рымовская, ассистент;  
О. И. Лазовская, лаборант; Н. В. Холодинская, зам. гл. инженера УП «Минскводоканал»

## БИОЛОГИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД АЗОТА И ФОСФОРА В АЭРОТЕНКАХ МИНСКОЙ ОЧИСТНОЙ СТАНЦИИ АЭРАЦИИ

Investigation results for classical four-section aerotank and anaerobic-anoxic-aerobic aerotank of Minsk Treatment Aeration State exploitation by ammonium and nitrate nitrogen, total phosphorous and dissolved oxygen indexes has been presented at this work. Nitrogen exchange and phosphorous removal processes intensity from aerotank section zoning has been shown. Nitrogen and phosphorous removal biochemical processes has been analyzed. Technological measures for nitrogen and phosphorous removal enhancing for aerotank with zonal oxygen supply.

**Введение.** Традиционная механобиологическая очистка городских сточных вод позволяет изъять из воды основную массу органических загрязняющих веществ, но не может обеспечить достаточную глубину удаления соединений азота и фосфора. В ходе очистки протекают процессы аммонификации и последующей нитрификации, гидролиз соединений фосфора. При этом часть азота и фосфора выводится с биомассой активного ила, некоторая часть малорастворимых соединений фосфора осаждается в первичных отстойниках. Содержание аммонийного азота и фосфора в очищенной воде на 20–40% меньше, чем в воде, поступающей на очистку. Содержание нитратного и нитритного азота может даже увеличиться.

Таким образом, в водоемы поступает большое количество этих биогенных элементов. Согласно водному кадастру, самые высокие среднегодовые концентрации биогенных элементов обнаруживаются в воде таких рек, как Свислочь, Березина, Днепр, Мухавец и др. Эвтрофикация водоемов приводит к нарушению процессов саморегуляции в биоценозах, наблюдается массовое развитие цианобактерий («цветение» водоемов), продуцирующих нейро- и гепатоксины, падает содержание растворенного кислорода в воде, накапливаются токсичные продукты разложения.

Для эффективного удаления биогенных элементов все более широкое применение находит биологическая очистка городских сточных вод, основанная на чередовании аэробных, анаэробных и анюксидных зон, что способствует формированию новых биоценозов активного ила [1].

Минская очистная станция аэрации является удобным объектом для сравнения процессов биологической очистки сточной воды в условиях разной обеспеченности кислородом. Классические аэротенки-вытеснители первой очереди Минской очистной станции аэрации (МОСА-1) предназначены преимущественно для удаления органических соединений. Основными превращениями соединений азота в таких аэротенках являются аммонификация органических соединений (если она не закончилась в канализационной сети и первичных отстойниках), ассими-

ляция аммонийного азота организмами активного ила и нитрификация (при наличии необходимых для нее условий).

Аэротенки второй очереди (МОСА-2) рассчитаны на удаление из сточной воды не только углерода органических соединений, а также азота и фосфора за счет выделения зон с разным уровнем аэрации (аэробных, анюксидных и анаэробных), в зависимости от которого создаются благоприятные условия для протекания нитрификации, денитрификации, а также дефосфатации. Биологическое удаление фосфора основано на селекции фосфатаккумулялирующих организмов (ФАО), которые в анаэробных условиях из ацетата и пропионата синтезируют полимерные насыщенные оксикислоты, используя для этого энергию расщепления полифосфатов. В аэробных условиях в клетках этих микроорганизмов уменьшается содержание полимерных насыщенных жирных кислот, а протекает синтез гликогена и накопление полифосфатов, для чего из воды активно поглощаются ортофосфаты. Таким образом, обязательными условиями биологической дефосфатации являются чередование аэробных и анаэробных зон, наличие в анаэробной зоне легкодоступных органических соединений (предпочтительно, ацетата) и отсутствие нитратов [2].

Цель работы заключалась в том, чтобы проследить превращения соединений азота и переход фосфора в клетки по ходу движения иловой смеси в аэротенке и на основании полученных данных оценить эффективность функционирования соответствующих коридоров и зон аэротенков.

**Объекты и методы исследований.** Объектом исследования являлись иловая смесь из аэротенков и осветленная сточная вода после первичных и вторичных отстойников первой и второй очереди МОСА. Отбор проб иловой смеси производили на МОСА-1 из последней четверти коридоров № 1, 2, 3 и 4 аэротенка первой секции и на МОСА-2 из анаэробного резервуара, денитрификаторов № 1, 2 и 3 и нитрификаторов № 1, 2 и 3 из последней четверти каждой зоны (первая секция). Отбор проб осуществляли в течение марта – декабря 2008 г.

В осветленной и биологически очищенной воде, а также в иловой смеси из каждого коридора

(зоны) аэротенков определяли содержание азота в аммонийной и нитратной формах. Содержание общего фосфора устанавливали в осветленной и биологически очищенной воде, а в коридорах и зонах аэротенков – отдельно в клетках микроорганизмов и в воде. В иловой жидкости во всех зонах аэротенков определяли содержание растворенного кислорода.

В ходе анализа превращений азота учитывали технологические режимы работы аэротенков. Возврат иловой смеси из вторичного отстойника составляет 50–100% (в среднем 70%) для МОСА-1 и 100% для МОСА-2. Соотношение объемов отстаивающей в первичном отстойнике сточной воды и циркуляционного ила из вторичных отстойников в смеси, подаваемой в коридор № 1 аэротенка МОСА-1, принимали равным 1,85 : 1, в смеси, подаваемой в анаэробный резервуар аэротенка МОСА-2, это соотношение составило 1 : 1.

Процессы обмена азота оценивали по разностям между концентрациями азота в восстановленной (аммонийный азот) и окисленной (в основном в виде нитрат-ионов) формах в конце зоны отбора и их содержанию в начале зоны. Концентрация азота в разных формах на входе в аэротенк определялась расчетным путем исходя из приведенных выше соотношений и концентраций соответствующих форм азота в сточной и биологически очищенной воде, на входе в остальные зоны принималась равной концентрации соответствующего показателя на выходе из предыдущей зоны. Данные по разным формам соединений азота представляли в пересчете на азот для удобства сравнения. Значимыми считали изменения концентраций азота в пределах зоны более 2 мг/л. Снижение концентрации аммонийного азота при уменьшении либо отсутствии изменения концентрации нитратного азота трактовалось как ассимиляция аммонийного азота, то же при увеличении концентрации нитратного азота – как процесс нитрификации. Увеличение концентрации аммонийного и снижение концентрации нитратного азота свидетельствовали о протекании процессов аммонификации и денитрификации соответственно. Обработку полученных опытных данных производили путем суммирования случаев значимых процессов.

Для показателя концентрации растворенного кислорода определяли среднее значение по выполненным измерениям в течение марта – августа и октября – декабря, для показателя концентрации общего фосфора среднее значение устанавливалось в зимний период. Вычисление доверительного интервала не проводилось, поскольку исследуемые системы являются открытыми и учет всех влияющих факторов, а тем более исключение их воздействия, не представляется возможным.

Концентрацию неорганического азота в аммонийной и нитратной формах определяли

в соответствии с [3, с. 67, 73–74] путем отгонки фильтрата иловой жидкости с последующим титрованием. Концентрацию общего фосфора устанавливали по [4, с. 202–208] после фильтрования пробы иловой жидкости в фильтрате (содержание фосфора в очищаемой воде) и в остатке на фильтре (содержание фосфора в активном иле) с последующей минерализацией органических компонентов и колориметрическим определением. Концентрацию растворенного кислорода определяли по [3, с. 49–52] иодометрическим методом по Винклеру в отстаивающей от ила жидкости. Для исключения снижения показателя за счет биологических процессов внесение растворов соли марганца и иодида калия производили не позднее чем через 10 мин после отбора пробы, плотно закрывали склянки с пробами и доставляли в лабораторию для титриметрического анализа.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Результаты определения концентрации растворенного в сточной воде кислорода (таблица) свидетельствуют о том, что этот показатель соответствует конструктивным особенностям каждого аэротенка.

Таблица

**Средние значения концентрации растворенного кислорода по зонам аэротенков**

| Зона                   | Концентрация растворенного кислорода, мг/л |              |
|------------------------|--------------------------------------------|--------------|
|                        | весна – лето                               | осень – зима |
| <b>Аэротенк МОСА-1</b> |                                            |              |
| Коридор № 1            | 1,7                                        | 2,9          |
| Коридор № 2            | 2,4                                        | 4,2          |
| Коридор № 3            | 2,3                                        | 3,8          |
| Коридор № 4            | 3,0                                        | 4,1          |
| <b>Аэротенк МОСА-2</b> |                                            |              |
| Анаэробный резервуар   | 1,6                                        | 2,7          |
| Денитрификатор № 1     | 1,7                                        | 3,0          |
| Нитрификатор № 1       | 3,0                                        | 4,5          |
| Денитрификатор № 2     | 1,8                                        | 2,6          |
| Нитрификатор № 2       | 4,3                                        | 5,8          |
| Денитрификатор № 3     | 1,8                                        | 3,4          |
| Нитрификатор № 3       | 5,2                                        | 5,4          |

В аэротенке МОСА-1 от коридора № 1 к коридору № 4 по мере снижения загрязненности сточной воды концентрация растворенного в ней кислорода возрастает, более существенное увеличение концентрации растворенного кислорода в коридоре № 4 должно способствовать активно протекающей нитрификации.

В аэротенке МОСА-2 в соответствии с его конструкцией наблюдается чередование зон в зависимости от концентрации содержащегося в этих зонах растворенного кислорода.



Вместе с тем в анакисидных зонах для удовлетворительного протекания денитрификации содержание растворенного кислорода не должно превышать 1 мг/дм<sup>3</sup>. В анаэробном резервуаре, возможно, вследствие интенсивного перемешивания подаваемой сточной воды и достаточно высокого содержания нитратов в циркуляционном активном иле условия анаэробнобиоза нарушаются.

Полученные данные по изменению концентраций неорганических соединений азота и извлечению органических и неорганических

соединений фосфора свидетельствуют о том, что зоны аэротенка с различным уровнем аэрации не в полной мере выполняют свое назначение.

Процессы превращения соединений азота, наиболее характерные для каждой зоны аэротенков, представлены на рис. 1 и 2. Градация от белого (0–1 случай значимого процесса за период изучения – 12 измерений) до темно-серого (8 и более случаев) наглядно отражает интенсивность протекающих процессов.

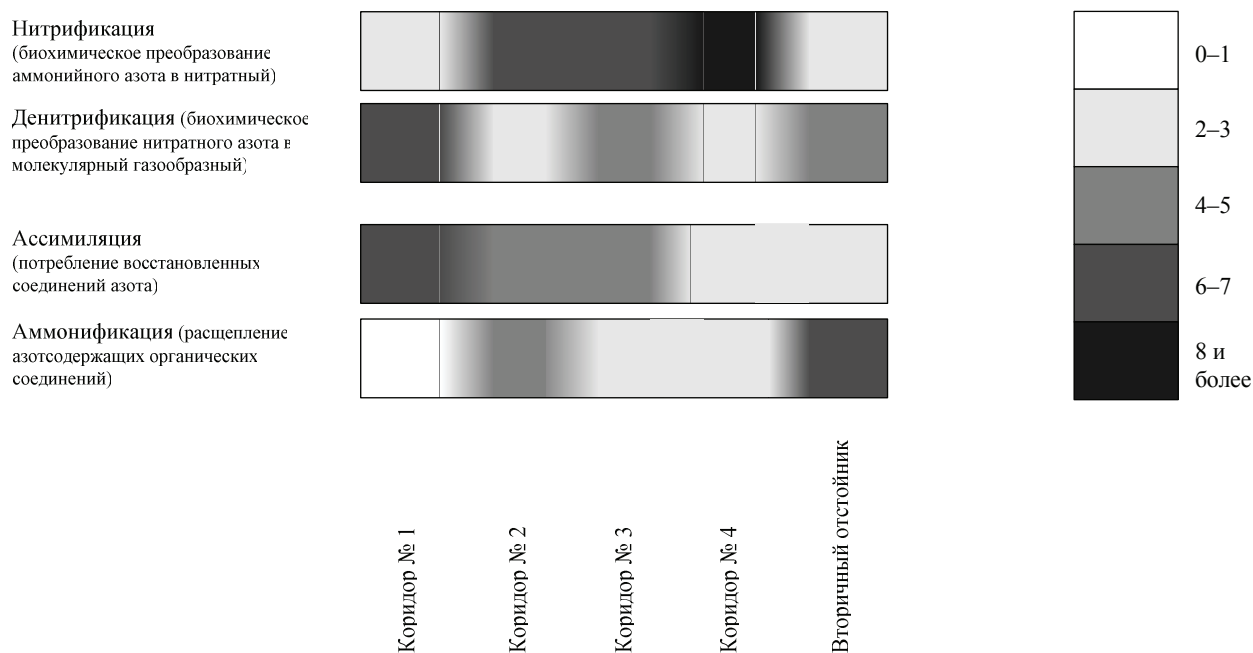


Рис. 1. Превращения соединений азота при биологической очистке городских сточных вод в аэротенке и вторичном отстойнике МОСА-1

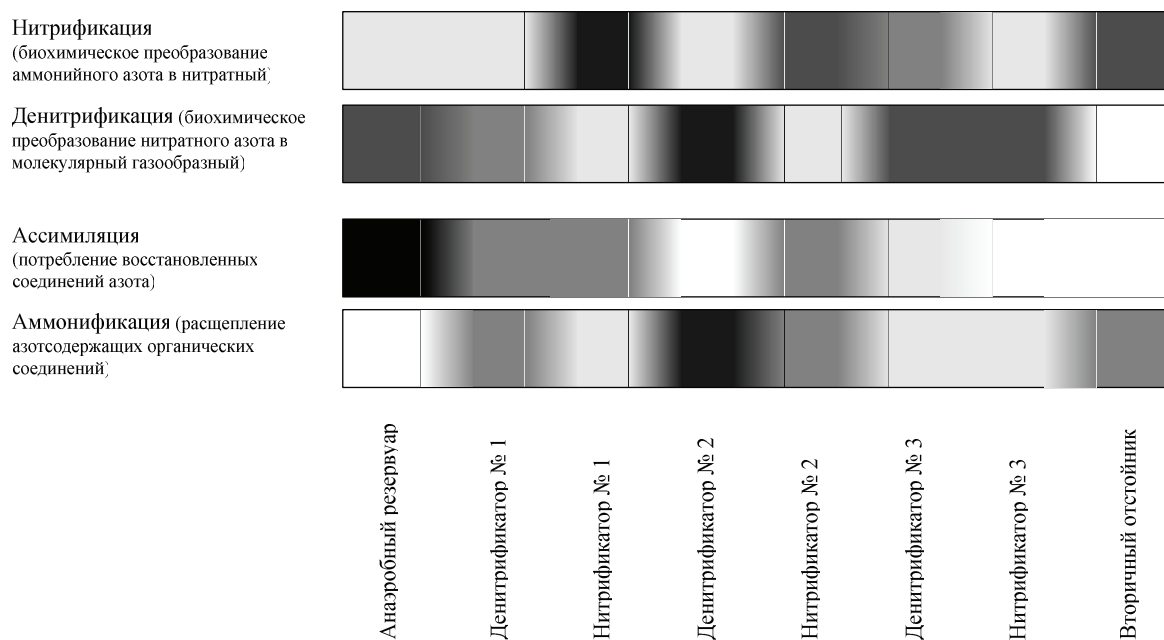


Рис. 2. Превращения соединений азота при биологической очистке городских сточных вод в аэротенке и вторичном отстойнике МОСА-2

Из рис. 1 видно, что в коридоре № 1 протекают процессы ассимиляции аммонийного азота и денитрификации, обычные при значительной нагрузке на активный ил по органическим загрязнениям при подаче осветленной сточной воды. Нитраты в коридор № 1 поступают с циркуляционным активным илом. Денитрификация затухает в коридоре № 2 из-за увеличения концентрации растворенного кислорода, снижения интенсивности ассимиляционных процессов удаления легкоокисляемых органических загрязнений и уменьшения содержания нитрат-ионов в иловой жидкости. Эти факторы приводят к нарастанию интенсивности процесса нитрификации, достигающего своего максимума в коридоре № 4. Всплеск аммонификации в коридоре № 2, возможно, связан с разрушением органических азотсодержащих загрязнений сточной воды (прежде всего, белков), высвобождение органического питания незначительно интенсифицирует денитрификацию в коридоре № 3. Процессы денитрификации и аммонификации характерны для иловой жидкости, находящейся во вторичном отстойнике из-за отсутствия аэрации в сооружении.

Из рис. 2 следует, что в анаэробном резервуаре аэротенка с чередованием зон преимущественно протекает ассимиляция аммонийного азота и денитрификация нитратов, поступивших с возвратным илом. Эти же процессы продолжаются в зоне денитрификации. В аэробной зоне (нитрификатор № 1) заканчивается ассимиляция трудноокисляемых органических соединений и протекает нитрификация. Таким образом, первые три зоны соответствуют своему конструктивному назначению.

Далее в денитрификаторе № 2 преимущественно протекает денитрификация, но она сопровождается аммонификацией органических соединений, чаще всего это белки, возможно, отчасти белки биомассы ила. Таким образом, содержание аммонийного азота возрастает, в нитрификаторе № 2 он превращается в нитраты, а в денитрификаторе № 3 снова протекает денитрификация, что нежелательно, поскольку эта зона уже предназначена для селекции фосфатаккумулирующих организмов и подготовки их к поглощению фосфора. Присутствие нитратов в денитрификаторе № 3 крайне нежелательно, поскольку идет денитрификация, и денитрифицирующие и фосфатаккумулирующие организмы конкурируют за субстрат, особенно низкомолекулярные жирные кислоты. Итак, процессы удаления азота и биологической дефосфатации противоречат друг другу.

Для того чтобы денитрификация в денитрификаторе № 2 протекала более интенсивно, необходимо выполнение двух условий: во-первых, концентрация растворенного кислорода должна быть менее 1 мг/дм<sup>3</sup>, в противном случае денитрифицирующие бактерии в качестве акцептора электронов используют кислород, и денитрифи-

кация не идет; во-вторых, скорость реакции не должна лимитироваться субстратом, т. е. для денитрификаторов должен быть легкодоступный субстрат. С этой целью в денитрификатор № 2 можно подавать сточную воду после первичных отстойников, в мировой практике иногда используют внесение уксусной кислоты или метанола.

В нитрификаторе № 2 нитрификация оказывается затянутой, возможно потому, что присутствует некоторое количество органических веществ, которые сначала ассимилируются. Второй причиной может быть уменьшение концентрации микроорганизмов-нитрификаторов из-за разрушения клеток в денитрификаторе № 2. Нитрификаторы имеют невысокую скорость роста, и для накопления необходимой концентрации клеток требуется продолжительное время.

Заканчивается нитрификация в денитрификаторе № 3, чему благоприятствует наличие в этой зоне растворенного кислорода. В свою очередь окончательная денитрификация сдвигается в нитрификатор № 3.

Таким образом, в денитрификаторе № 3, где в клетках фосфатаккумулирующих бактерий должны были синтезироваться полимерные насыщенные кислоты, энергия расщепления которых в последней зоне – нитрификаторе № 3 – расходовалась бы на синтез и накопление полифосфатов внутри клеток, эти процессы не протекают. Для этого нет легкодоступных органических субстратов, прежде всего, уксусной кислоты, и она не может образоваться, поскольку в денитрификаторе № 3 не созданы анаэробные условия. Для обеспечения анаэробно-анаэробных условий в эту зону можно подавать осветленные сточные воды. Существуют технологии, когда в анаэробную зону, предназначенную для подготовки фосфатаккумулирующих организмов к активному поглощению фосфатов, подают сырой осадок, обработанный в анаэробных условиях до достижения ацетогенной стадии.

Соответственно, в нитрификаторе № 3 фосфатаккумулирующие организмы не готовы к поглощению фосфатов, о чем свидетельствуют результаты изучения распределения фосфора между клетками активного ила и водой в зонах аэротенка МОСА-2 (рис. 3). Это средние данные, полученные в январе – феврале 2009 г. по результатам трех определений. Из рис. 3 видно, что наблюдается некоторая тенденция увеличения содержания фосфора в клетках по мере движения иловой смеси к нитрификатору № 2. Однако основными зонами для удаления фосфора в аэротенке такой конструкции должны быть денитрификатор № 3, где в клетках синтезируются полимерные насыщенные жирные кислоты, и нитрификатор № 3, в котором за счет распада этих кислот должен активно протекать синтез полифосфатов из поглощенных из воды ортофосфатов. Как изложено выше, условия для таких процессов в этих зонах не вполне благоприятны.

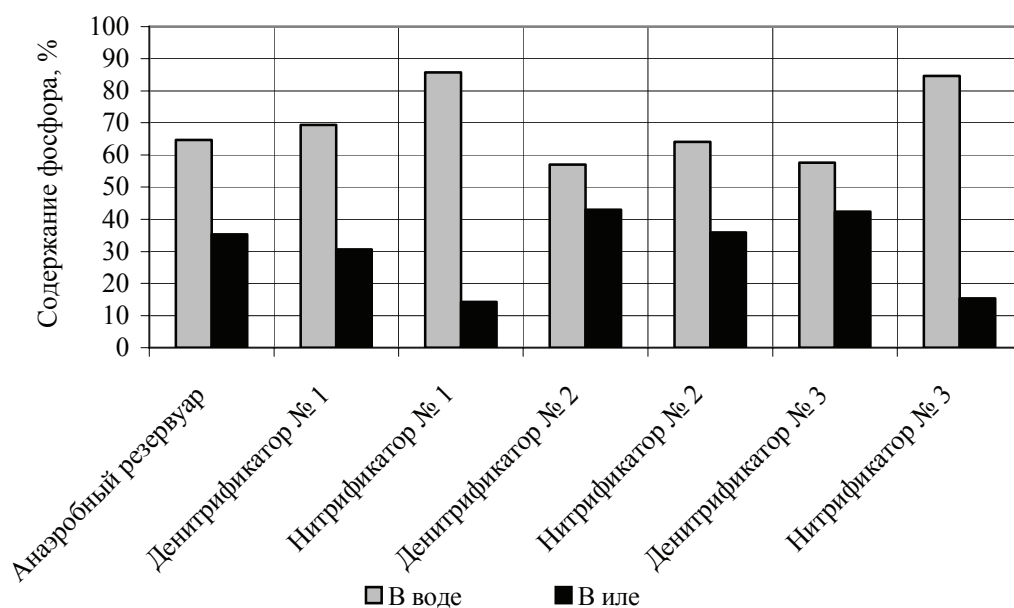


Рис. 3. Перераспределение общего фосфора (в пересчете на фосфор) между твердой и жидкой фазами иловой жидкости

**Закключение.** На основании вышесказанного можно сделать вывод, что процессы, протекающие в коридорах первой секции аэротенка МОСА-1, адекватны создаваемым там условиям, согласно конструкции аэротенка. Специально выделенные в первой секции аэротенка МОСА-2 зоны для нитрификации, денитрификации и дефосфатации не вполне соответствуют своему назначению.

С целью интенсификации биологического удаления из сточных вод азота и фосфора, согласно конструкции аэротенка, должны быть обеспечены следующие условия:

- в денитрификаторах № 2 и 3 должны присутствовать легкодоступные органические соединения, из которых предпочтительна уксусная кислота. Она может образоваться из других легкодеструктируемых соединений, содержащихся в осветленной (в первичных отстойниках) сточной воде, которую необходимо подавать в эти зоны. При этом в денитрификаторах № 2 и 3 должен отсутствовать растворенный кислород;

- особо строгие анаэробные условия должны быть в денитрификаторе № 3. Одним из путей их достижения может быть отказ от перемешивания и обеспечение движения жидкости в режиме вытеснения. Кроме того, само по себе добавление свежей (отстоянной) сточной воды в эту зону способствует созданию анаэробных условий;

- после обеспечения вышеприведенных условий необходимо отрегулировать возраст активного ила. С одной стороны, уменьшение количества циркуляционного ила снижает приток фосфора, с другой стороны, для успешной нитрификации возраст ила должен быть не менее 4–5 сут. Кроме того, требует уточнения время пребывания ила в каждой зоне. В частности, в зимний период для фосфатаккумулирующих бактерий время пребывания в анаэробной зоне – денитрификаторе № 3 – может быть недостаточным для подготовки фосфатаккумулирующих организмов к поглощению фосфатов в последующей аэробной зоне.

### Литература

1. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Очистка сточных вод: пер. с англ. / М. Хенце [и др.]. – М.: Мир, 2004. – 480 с.
3. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье [и др.]. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
4. Емельянова, И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств / И. З. Емельянова. – М.: Лесная пром-сть, 1976. – 328 с.

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.02

М. О. Шевчук, ассистент; Е. П. Шишаков, вед. науч. сотрудник;  
В. Н. Докучаев, гл. технолог СПО «Химволокно»

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Molecular-mass distribution of samples of cellulose of manufacture of the USA, Brazil, the Russian Federation is investigated. It is established, that samples of cellulose of the USA are characterized by the high maintenance of high-molecular fractions, samples of cellulose of the Russian Federation polyfractional, samples of cellulose of Brazil have strongly pronounced peak on a differential curve of the molecular-mass distribution, falling to cellulose with degree of polymerization 600–800.

**Введение.** Целлюлоза является природным полимером линейного строения. Как и другие полимеры, она представляет собой смесь макромолекул с различной длиной (молекулярной массой) [1, с. 43–46]. Реакционная способность целлюлозы, степень набухания, растворимость, вязкость полученных растворов, химическая активность, механические свойства продуктов переработки целлюлозы и другие показатели в значительной степени зависят не только от средней степени полимеризации (СП) молекулы, но и от распределения макромолекул целлюлозы по молекулярной массе [2]. Это объясняется тем, что средний показатель СП может быть получен при самой различной комбинации макромолекул неодинаковой длины, в то время как свойства целлюлозы, как полимера, определяются главным образом вкладом макромолекул той или иной СП. Полидисперсность древесных технических целлюлоз обуславливается как неоднородностью целлюлозы в природном состоянии, так и значительными изменениями фракционного состава на различных стадиях технологического процесса их получения. Сульфатные целлюлозы по сравнению с сульфитными характеризуются, как правило, большей однородностью по молекулярной массе. В процессе многоступенчатой отбелки полидисперсность целлюлозы возрастает вследствие реакций окислительной деструкции. В процессе облагораживания степень полидисперсности целлюлозы уменьшается за счет растворения коротких цепей в водных растворах реагентов при относительном увеличении содержания длинных макромолекул.

Значительные изменения СП происходят в ходе химической переработки целлюлозы, в частности при получении вискозы. При предсозревании щелочной целлюлозы в вискозном произ-

водстве отмечается выравнивание фракционного состава вследствие деструкции наиболее высокомолекулярных фракций. Для получения искусственных волокон, особенно высокопрочных, необходимо применять целлюлозу с минимальным содержанием низко- и высокомолекулярных фракций. Присутствие в целлюлозе большого числа макромолекул с низкой степенью полимеризации (СП менее 200) отрицательно сказывается на механических показателях искусственных вискозных волокон: уменьшается прочность волокна на разрыв, сопротивление изгибу, усталостная прочность. Наличие фракций с высокой степенью полимеризации (СП больше 1200) вызывает образование высоковязких, трудноперерабатываемых растворов ксантогенатов целлюлозы. В процессе предсозревания щелочной целлюлозы часть высокомолекулярной фракции деструктируется с образованием низкомолекулярных фракций, приводящих к ухудшению фильтруемости растворов вискозы и снижению качества волокна [3, с. 123–125].

При одинаковом значении средней СП более однородные по фракционному составу целлюлозы образуют менее вязкие прядильные растворы. Это особенно важно при переработке целлюлоз с большой средней молекулярной массой. Высокая однородность макромолекул по размеру облегчает вытяжку волокон при формовании и обеспечивает получение товарного вискозного волокна необходимой структуры и качества.

Таким образом, молекулярно-массовое распределение целлюлозы имеет решающее значение при химической переработке целлюлозы и получении волокна с высокой механической прочностью.

Предметом исследования является изучение молекулярно-массового распределения (ММР) целлюлоз различного происхождения.

Цель работы – изучить возможность использования сульфатной целлюлозы Байкальск ЦБК, Районир (США) и эвкалиптовой (Бразилия) для получения вискозной технической нити стандарта «Супер-2».

**Основная часть.** Фракционирование целлюлозы осуществлялось способом растворения в концентрированной фосфорной кислоте [4, с. 268–272]. Метод основан на способности концентрированной фосфорной кислоты растворять целлюлозу [1, с. 248–249]. Зависимость растворимости целлюлозы различной молекулярной массы от концентрации фосфорной кислоты установлена эмпирически [4, с. 268] и приведена в таблице.

Таблица

**Растворимость целлюлозы  
в фосфорной кислоте**

| Концентрация<br>фосфорной<br>кислоты, % | Предельная СП<br>растворенной<br>целлюлозы |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 73,3                                    | 10                                         |
| 75,0                                    | 60                                         |
| 76,0                                    | 120                                        |
| 77,0                                    | 200                                        |
| 78,0                                    | 300                                        |
| 79,0                                    | 420                                        |
| 80,0                                    | 600                                        |
| 81,0                                    | 800                                        |
| 82,0                                    | 1050                                       |
| 83,0                                    | 1200                                       |

В образцах целлюлозы определялось содержание фракции со степенью полимеризации 0–60; 61–120; 121–200; 201–300; 301–420; 421–600; 601–800; 801–1050; 1051–1200; более 1200. Содержание каждой фракции рассчитывалось в процентах от массы образца (дифференциальная функция), а также в виде суммарного содержания ранее определенных фракций (интегральная функция) [5].

Результаты исследований приведены в виде графических зависимостей на рисунке.

На рисунке, *а* показано ММР образца целлюлозы Бразилия № 07091002. Этот образец целлюлозы имеет достаточно четко выраженный максимум на дифференциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 не превышает 8,25%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 не превышает 12%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 800. Доля средней фракции 420–1050 составляет 80%.

На рисунке, *б* показано ММР образца целлюлозы Бразилия № 07091004. Образец этой целлюлозы также имеет максимум на диффе-

ренциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 не превышает 6,8%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 не превышает 7,5%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 600. Доля средней фракции 420–1050 достигает 85,7%.

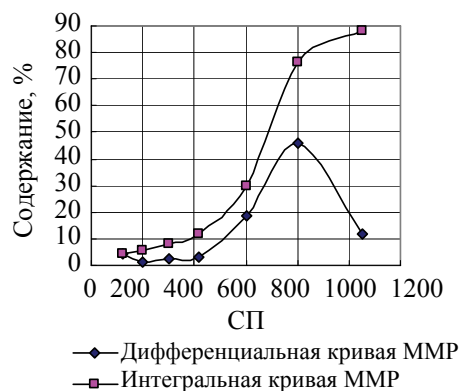
На рисунке, *в* показано ММР образца целлюлозы Бразилия № 07090812. Этот образец целлюлозы также имеет четко выраженный максимум на дифференциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 не превышает 6,8%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 не превышает 2,3%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 800. Доля средней фракции 420–1050 весьма высока и составляет 90,8%.

На рисунке, *г* показано ММР образца целлюлозы Байкальск № 790. Эта целлюлоза характеризуется наличием как низко-, так и высокомолекулярных фракций без четко выраженного максимума на дифференциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции с СП до 300 составляет 10,7%. Содержание высокомолекулярной фракции с СП 1200 и более достигает более 34%. Имеется два максимума в содержании фракций с СП, равной 600 и 1050. Доля средней фракции 420–1050 относительно невысока и составляет 78%. При этом преобладает доля высокомолекулярной фракции.

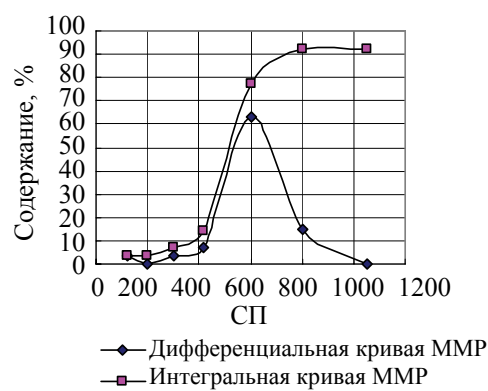
На рисунке, *д* показано ММР образца целлюлозы Байкальск № 1862. Эта целлюлоза также характеризуется наличием как низко-, так и высокомолекулярных фракций без четко выраженного максимума. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 равно 9,0%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 составляет 8%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 600. Доля средней фракции 420–1050 достаточно высока и составляет 83%. При этом преобладает доля высокомолекулярной фракции.

На рисунке, *е* показано ММР образца целлюлозы Байкальск № 786. Этот образец характеризуется наличием как низко-, так и высокомолекулярных фракций без четко выраженного максимума. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 равно 8,3%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации 1200 и более составляет около 15%.

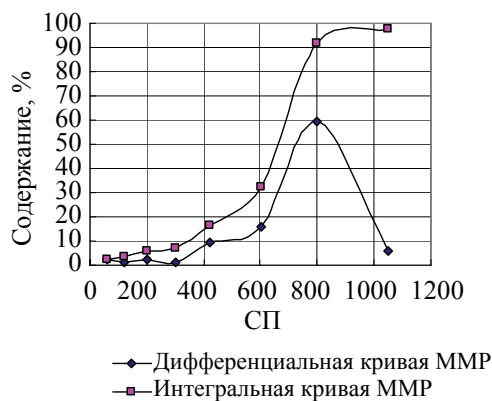
Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 1050. Доля средней фракции 420–1050 относительно высока и составляет 76%.



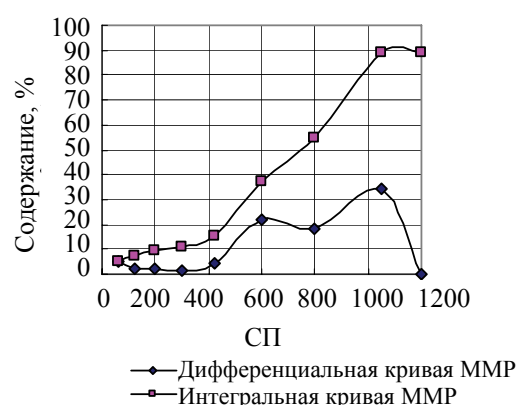
*a*



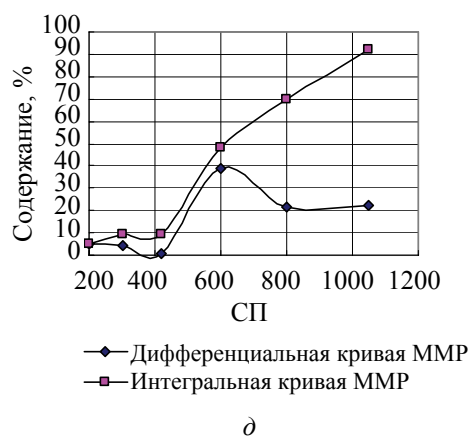
*б*



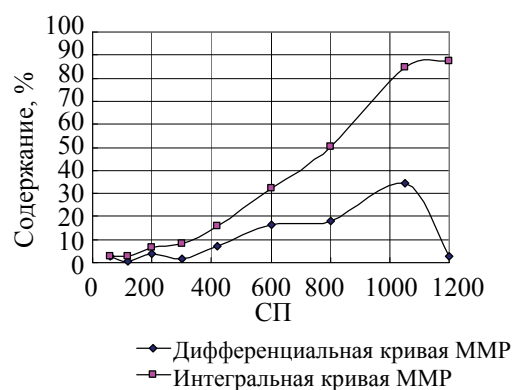
*в*



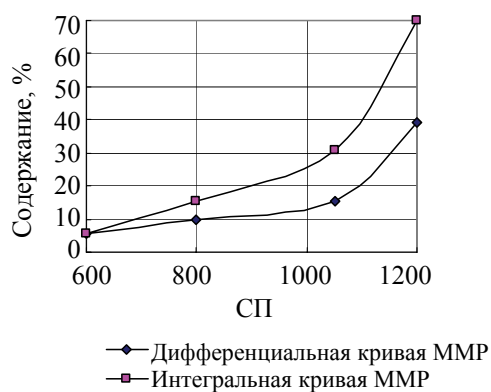
*г*



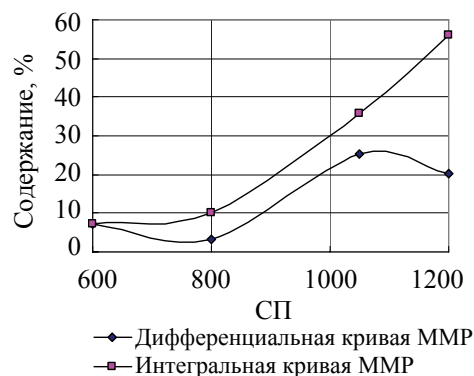
*д*



*е*



*ж*



*з*

Рисунок. ММР различных образцов целлюлоз:  
*a* – Бразилия № 07091002; *б* – Бразилия № 07091004; *в* – Бразилия № 07090812;  
*г* – Байкальск № 790; *д* – Байкальск № 1862; *е* – Байкальск № 786;  
*ж* – Районир (США) 3973-59-05; *з* – Районир (США) 3973-60-05



На рисунке, *ж* показано ММР образца целлюлозы Районир США 3973-59-05. Эта целлюлоза характеризуется весьма незначительным содержанием низкомолекулярных фракций. У этой целлюлозы отсутствует низкомолекулярная фракция с СП до 300. Содержание низкомолекулярной фракции с СП 420 составляет 1,8%. В то же время у этой целлюлозы весьма высоко содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации 1200 и более, которые в сумме составляют 55%. Доля средней фракции 420–1050 мала и равна 30,9%.

На рисунке, *з* показано ММР образца целлюлозы Районир США 3973-60-05. Эта целлюлоза также характеризуется весьма незначительным содержанием низкомолекулярных фракций. У этой целлюлозы отсутствует низкомолекулярная фракция со степенью полимеризации до 300. Содержание низкомолекулярной фракции с СП 420 составляет всего лишь 1,5%, т. е. еще меньше, чем у целлюлозы Районир США 3973-59-05. В то же время у этой целлюлозы значительно содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации 1200 и более, которые в сумме составляют 56%. Максимальное содержание фракции соответствует СП более 1200. Доля средней фракции 420–1050 мала и достигает 32,4%.

**Заключение.** На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1) образцы целлюлоз Районир характеризуются широким ММР и высоким содержанием высокомолекулярных фракций. Доля средних фракций (СП 420–1050) не превышает 30–40%. Для производства вискозы эти целлюлозы мало пригодны, так как вязкость растворов ксантагенатов целлюлозы будет высокой, что затруднит их переработку. Кроме того, в ходе получения волокна возможна деструкция высокомолекулярных фракций целлюлозы с образованием низкомолекулярных продуктов, отрицательно влияющих на прочностные характеристики волокна;

2) образцы Байкальских целлюлоз отличаются широким ММР. Для этих целлюлоз характерно присутствие как низкомолекулярных фракций с СП менее 300 (8–11%), так и высокомолекулярных фракций с СП 1050 и более (15–20%). Доля средних фракций (СП 420–1050) составляет 75–80%. Для производства вискозы эти целлюлозы, безусловно, пригодны, хотя и не являются наилучшими;

3) большинство образцов Бразильских целлюлоз имеет узкое ММР с незначительным содержанием как низкомолекулярных (6–8%), так и высокомолекулярных фракций (1–12%). Доля средних фракций (СП 420–1050) составляет 80–90% с преобладанием фракции с СП 600–800. Наилучшими целлюлозами для получения вискозного корда, на наш взгляд, являются целлюлозы Бразилия № 07090812 и 07091004.

### Литература

1. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Мир, 1974. – 504 с.
2. Camacho, R. F. Solubilizacion de la celulosa microcristalina con  $H_2SO_4$  concentrado / R. F. Camacho // AFINIDAD. – 1989. – № 420. – P. 184–185.
3. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.; Л.: Академия наук СССР, 1962. – 712 с.
4. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
5. Шевчук, М. О. Молекулярно-массовое распределение некоторых видов целлюлоз / М. О. Шевчук, Е. П. Шишаков, М. А. Зильбергейт // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 75–77.



Ж. В. Бондаренко, доцент; Г. Г. Эмелло, доцент;  
О. Н. Бурдоленко, студентка; Е. А. Лукашевич, студентка

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕАРИНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ

The physical and chemical properties of stearin emulsions received by disperse method on a way "hot/hot" in condition of laboratory are investigated. The soaps formed with addition of potassium hydroxide solution in the disperse system were applied as the emulsifiers. It is established that emulsions received at 0,08–0,12 grams of potassium hydroxide per grams of stearin are more resistant emulsions. The possibility of practical using of stearin products such as cream of face, shaving cream, cream-powder and others, had been shown.

**Введение.** В последние десятилетия в Республике Беларусь наблюдается интенсивное развитие косметической промышленности, которое характеризуется повышением качества продукции, значительным расширением ее ассортимента благодаря появлению косметических продуктов для отдельных групп населения и с определенным профилактическим действием и др. В данных условиях актуальной становится проблема обеспечения научно обоснованного подхода к решению конкретных производственных задач. При этом наиболее важными с нашей точки зрения являются научные исследования в области получения эмульсионных систем, используемых косметической промышленностью, и изучения их свойств.

**Материалы и методы.** Для получения эмульсий в качестве масляной фазы был задействован стеарин, который представляет собой смесь пальмитиновой и стеариновой кислот при соотношении 60 : 40 [1]. Эти кислоты входят в состав практически всех триглицеридов растительных масел и животных жиров. В качестве водной фазы была использована дистиллированная вода.

Основную массу косметических средств составляют эмульсионные системы. Косметические эмульсии получают в основном механическим диспергированием одной фазы в другой. Механизм эмульгирования в данном случае происходит самопроизвольно и сводится к следующему. Большие сферические капли при механическом воздействии деформируются в капли-цилиндрики или частицы иной формы в зависимости от соотношения вязкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Капли-цилиндрики самопроизвольно (при определенном соотношении длины и диаметра) дробятся при перемешивании системы на более мелкие капли. Процесс дробления повторяется до тех пор, пока размеры капель не составят 10–100 мкм. Такой размер капель не обеспечивает устойчивость системы, поэтому в систему необходимо вводить третий компонент – эмульгатор, который гарантирует стабильность эмульсии и повышает эффективность процесса эмульгирования.

Если эмульгатор (например, поверхностно-активное вещество) добавляется в процессе диспергирования, то он является «медленным» эмульгатором, так как процесс эмульгирования и стабилизации системы будет зависеть от скорости диффузии молекул эмульгатора к поверхности раздробленных капель. Возможно образование эмульгатора на поверхности капель в процессе химической реакции («быстрый» эмульгатор). При этом получают более устойчивые эмульсии с более высокой степенью дисперсности [2].

Существует несколько способов механического диспергирования при получении косметических эмульсий: «горячий/горячий», «горячий/холодный», «холодный/холодный». Нами был выбран метод «горячий/горячий» [3], который предполагает отдельное нагревание как водной, так и масляной фаз до определенной температуры, при которой осуществляется их смешивание.

При получении стеариновых эмульсий эмульгирование масляной фазы осуществляли с помощью добавления водного раствора гидроксида калия. При этом на границе раздела фаз стеарин – вода протекала реакция образования стеаратов и пальмитатов калия. Стеарат-ионы ( $C_{17}H_{35}COO^-$ ) и пальмитат-ионы ( $C_{15}H_{31}COO^-$ ) располагаются в масляной фазе, а ионы калия – в водной. На поверхности капель образуется двойной электрический слой, который обеспечивает агрегативную устойчивость системы (электростатический фактор стабилизации).

Приготовление эмульсий проводили в следующей последовательности. В стаканчик помещали необходимое количество стеарина и расплавляли при температуре 70–75°C. Отдельно подогревали до этой же температуры водный раствор гидроксида калия. Стаканчик с масляной фазой помещали на водяную баню с мешалкой и при перемешивании медленно добавляли водную фазу (скорость вращения мешалки 250–300 мин<sup>-1</sup>). Затем эмульсию охлаждали до 60°C и осуществляли ее эмульгирование в течение 5 мин при скорости вращения мешалки 1200 мин<sup>-1</sup>. После этого эмульсию охлаждали до температуры 35–40°C при перемешивании со скоростью вращения 250–300 мин<sup>-1</sup>.

Для изучения свойств стеариновых эмульсий были использованы кондуктометрический, макроэлектрофоретический и турбидиметрический методы анализа.

**Основная часть.** В лабораторных условиях диспергационным методом по способу «горячий/горячий» были получены 10%-ные стеариновые эмульсии с различным расходом гидроксида калия и изучена их устойчивость. При этом было установлено, что эмульсия с расходом гидроксида калия 0,03 г/г стеарина является неустойчивой и быстро расслаивается на две фазы. Визуальные наблюдения за эмульсиями через неделю после их получения показали, что эмульсия с расходом гидроксида калия 0,06 г/г стеарина потеряла влагу и содержала значительное количество твердообразных включений. Эмульсии с расходом гидроксида калия 0,08–1,40 г/г стеарина остались однородными, хорошо распределялись по коже и впитывались в нее, а эмульсии с расходом гидроксида калия 1,6 и 1,8 г/г стеарина были менее однородными и мыльными на ощупь.

Была изучена устойчивость эмульсий с расходом гидроксида калия в интервале 0,08–0,18 г/г стеарина после их разбавления водой при соотношении 1 : 4. На рис. 1 представлены гистограммы потери устойчивости эмульсиями через 80 мин.

Процесс потери устойчивости разбавленными эмульсиями происходит с образованием трех слоев. В верхнем слое с течением времени содержание масляной фазы увеличивается, в среднем слое содержание масла уменьшается, а нижний слой представляет собой осадок, состоящий из седиментировавших частиц. Из гистограмм видно, что наиболее устойчивыми являются системы с расходом гидроксида калия от 0,08 до 0,12 г/г стеарина.

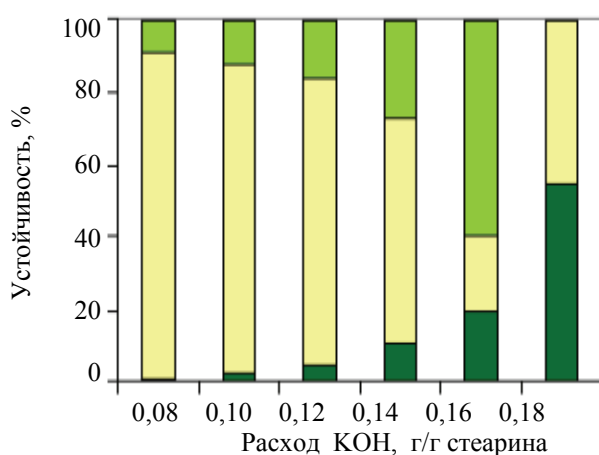


Рис. 1. Зависимость устойчивости разбавленных эмульсий от расхода гидроксида калия

Для объяснения полученных результатов был произведен дисперсионный анализ и исследованы электрические свойства эмульсий.

В соответствии с методиками необходимо было осуществить их разбавление таким образом, чтобы размер и заряд капель не изменился. Поэтому разбавление эмульсий (в 5 раз) проводили не водой, а водным раствором неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ) Твин 80 (полиоксиэтилен (20) сорбитанмолеат) [4]. Молекулы НПАВ адсорбируются на поверхности капель, обеспечивая дополнительную устойчивость, не изменяя при этом заряд частиц.

Дисперсионный анализ разбавленных стеариновых эмульсий проводили турбидиметрическим методом (по Геллеру и по Рэлею) [5]. Было установлено, что с увеличением расхода гидроксида калия степень дисперсности эмульсии повышается. Средние диаметры капель эмульсий, полученных с расходами гидроксида калия 0,08, 0,10, 0,12, 0,14, 0,16 и 0,18 г/г стеарина, составили соответственно 190, 140, 108, 80, 72 и 64 нм. Все полученные стеариновые эмульсии являются высокодисперсными системами (микрогетерогенными и ультрамикрогетерогенными).

На приборе реохордный мост Р-38 было измерено электросопротивление разбавленных эмульсий и рассчитана их удельная электропроводность [6]. На рис. 2 приведена зависимость удельного сопротивления эмульсий от расхода гидроксида калия.

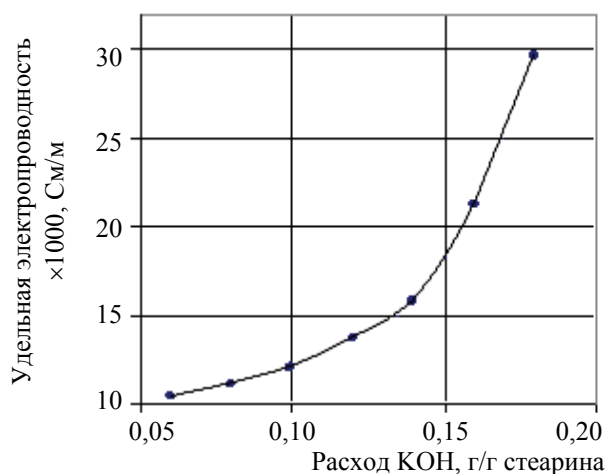


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности эмульсий от расхода гидроксида калия

При увеличении расхода гидроксида калия от 0,06 до 0,10 г/г стеарина наблюдается незначительное повышение удельной электропроводности (зависимость практически прямолинейная). Электропроводность в данном случае определяется, в основном, подвижностью и количеством капель эмульсии. Дальнейшее увеличение расхода гидроксида калия в системе приводит к появлению избыточного количества гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ) и ионов калия ( $\text{K}^+$ ) в дисперсионной среде, вследствие чего элек-

тропроводность системы возрастает более значительно, особенно при расходе гидроксида калия в интервале 0,14–0,18 г/г стеарина (практически прямолинейная зависимость).

Полученный график напоминает кривую титрования слабой кислоты сильным основанием (щелочью). Если прямолинейные участки продлить, то по точке их пересечения можно приблизительно оценить количество гидроксида калия, принимающее участие в процессе омыления стеарина. Это количество составило 0,135 г/г стеарина. Эмульсии с избыточным количеством гидроксида калия (0,14–0,18 г/г стеарина) являются мыльными на ощупь, легко вспениваются и имеют более рыхлую структуру. После их разбавления водой, несмотря на более высокую степень дисперсности, данные эмульсии являются менее устойчивыми, чем эмульсии, полученные с расходом гидроксида калия до 0,135 г/г стеарина (рис. 1).

Методом макроэлектрофореза определен электрокинетический потенциал ( $\xi$ -потенциал) каплей эмульсий [5]. При определении  $\xi$ -потенциала напряжение на электродах составляло 49,9 В, время проведения эксперимента – 1 ч. В качестве контактной жидкости использовали дистиллированную воду, так как исследуемые эмульсии были прямыми.

В ходе эксперимента движение границы раздела эмульсия – контактная жидкость происходило в сторону положительно заряженного электрода, что подтверждало отрицательный заряд каплей эмульсии.

По уравнению Гельмгольца – Смолуховского были рассчитаны численные значения  $\xi$ -потенциала стеариновых эмульсий. На рис. 3 представлена зависимость электрокинетического потенциала от расхода гидроксида калия.

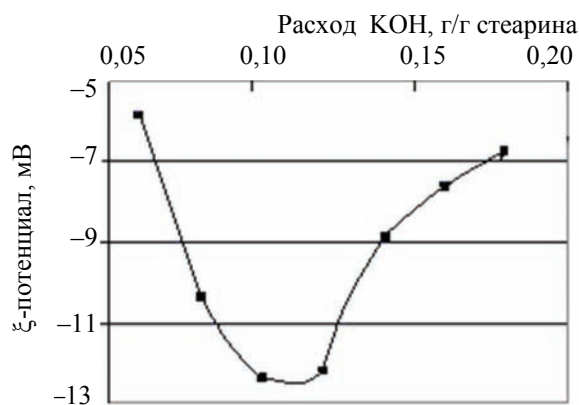


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала каплей эмульсий от расхода гидроксида калия

Установлено, что самые высокие значения электрокинетического потенциала каплей эмульсии соответствуют расходам гидроксида калия 0,08–1,30 г/г стеарина, что и объясняет более высокую устойчивость данных систем, определяемую в первую очередь электростатическими силами отталкивания между отрицательно заряженными каплями.

**Заключение.** Получены 10%-ные стеариновые эмульсии с расходом гидроксида калия 0,03–0,18 г/г стеарина, исследована их устойчивость, произведен дисперсионный анализ и изучены их электрические свойства.

Установлено, что наиболее устойчивыми высокодисперсными системами являются стеариновые эмульсии с расходом гидроксида калия 0,08–0,12 г/г стеарина. Показано, что их агрегативная устойчивость обеспечивается электростатическим фактором стабилизации.

Органолептические исследования показали, что данные эмульсии хорошо распределяются по коже и впитываются, обладают охлаждающим действием, не вызывают пережиривающего эффекта.

Полученные эмульсии имеют значение pH, близкое к нейтральному и, по нашему мнению, могут быть использованы в качестве основы при получении косметических средств (дневных кремов, пудровых основ, кремов для бритья и др.).

## Литература

1. Самуйлова, Л. В. Косметическая химия: учеб. изд.: в 2 ч. Ч. 1. Ингредиенты / Л. В. Самуйлова, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
2. Дубовик, О. А. Самопроизвольное эмульгирование смесей «жир/масло – раствор щелочи» в производстве натриевых мыл / О. А. Дубовик // Масложировая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 30–33.
3. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний / Г. Кутц; пер. с нем. А. С. Филиппова; под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: Косметика и медицина, 2004. – 272 с.
4. Поверхностно-активные вещества и композиции / под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: Химия, 2003. – 467 с.
5. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 106 с.
6. Дулицкая, Р. А. Практикум по физической и коллоидной химии: учеб. пособие для нефтехимических вузов / Р. А. Дулицкая, Р. И. Фельдман. – М.: Высш. шк., 1978. – 296 с.

П. А. Чубис, аспирант; А. В. Костюкевич, аспирант; Н. В. Черная, профессор;  
Г. Г. Эмелло, доцент; А. А. Драпеза, магистрант

### ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОТЕНЦИАЛ ПРОТЕКАНИЯ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

The influence of the nature and the capacity of electrolytes on the current potential of hydro dispersions of mineral fillers is investigated. It is received that maximal recharging of calcium carbonate particles is reached at 9,0% from filler's weight of aluminium sulfate and 8,5% from filler's weight of polymerized aluminium chloride contents in the disperse system. And the maximal recharging of aluminosilicate particles is reached at 5,2% from filler's weight of aluminium sulfate and 9,0% from filler's weight of polymerized aluminium chloride contents in the disperse system. It is established that hydro dispersion of the modified rosin presented in the dispersion system displaces maximal peak of current potential aside the increased content of electrolyte in the disperse system.

**Введение.** В производстве различных видов бумаги и картона используют минеральные наполнители, которые придают готовой продукции такие свойства, как белизна, непрозрачность, гладкость, мягкость, жесткость, звонкость и др. [1]. Удержание наполнителей в структуре волокнистого материала зависит не только от степени дисперсности (более крупные частицы могут удерживаться механически), но и от сложных механизмов коагуляционных процессов, связанных с электрокинетическими свойствами систем [2].

Поверхностный заряд является одним из ключевых факторов при оценке дисперсных систем. Отталкивающие силы между частицами, имеющими поверхностный заряд, стабилизируют состояние такой системы. С внесением стабилизатора устойчивость системы повышается, а с добавкой коагулянта (электролита) или флокулянта (полиэлектролита) система наоборот дестабилизируется и теряет агрегативную устойчивость [3–5]. Информация о заряде частиц может использоваться для обеспечения наилучшего удержания наполнителя и других упрочняющих и гидрофобизирующих веществ в композиции бумаги и картона.

**Основная часть.** Отсутствие закономерностей влияния природы и содержания электролита на электрокинетические характеристики (потенциал протекания –  $E_{пр}$ ,  $\xi$ -потенциал) гидродисперсий минеральных наполнителей в присутствии модифицированной канифоли (МК) не позволяет управлять процессами коагуляции и пептизации образовавшихся агрегатов и тем самым обеспечивать наилучшее удержание мелкодисперсных частиц наполнителя и МК в структуре бумаги и картона.

Цель исследования – изучение потенциала протекания гидродисперсий минеральных наполнителей (в присутствии ГМК и без них) в зависимости от содержания электролита.

Для достижения поставленной цели мы решали следующие основные задачи:

– определить содержание электролита, необходимое для обеспечения максимального

эффекта перезарядки поверхности частиц наполнителя в гидродисперсии;

– изучить влияние природы и содержания электролита на потенциал протекания гидродисперсий минеральных наполнителей в присутствии МК.

Экспериментальные данные получали на анализаторе заряда частиц CAS (Charge Analyzing System) фирмы AFG Analytic (рис. 1).

Основным элементом данного устройства является измерительная ячейка, в которой плунжер совершает возвратно-поступательные движения. К исследуемой гидродисперсии, находящейся в измерительной ячейке, добавляли раствор электролита с известной концентрацией. Потенциал протекания, который создается движущейся жидкостью на двух металлических электродах, измеряется электронной схемой прибора и после обработки отображается на дисплее.



Рис. 1. Анализатор заряда частиц CAS

В эксперименте использовали наполнители: мел марки МТД-1 (ГОСТ 12085-88); каолин марки КН-83 (ГОСТ 19285-73); модифицированную канифоль марок ТМ, ЖМ (ТУ РБ 00280198-017-95)

и ТМАС-3Н (ТУ РБ 600012243.020-2003) [6]; электролиты: сульфат алюминия технический (ГОСТ 12966-85) и полиэлектролит полиоксихлорид алюминия марки РАХ-18 (ANSI/NSF Standard 60).

В качестве объектов исследования были выбраны 1%-ные гидродисперсии наполнителей и 1%-ные гидродисперсии наполнителей и модифицированной канифоли. Электролиты вводили в системы в виде 10%-ных растворов; содержание электролитов изменяли от 0 до 50 мас. % от наполнителя.

На рис. 2 представлены зависимости потенциала протекания гидродисперсий наполнителей от содержания в них электролита (сульфата алюминия и полиоксихлорида алюминия).

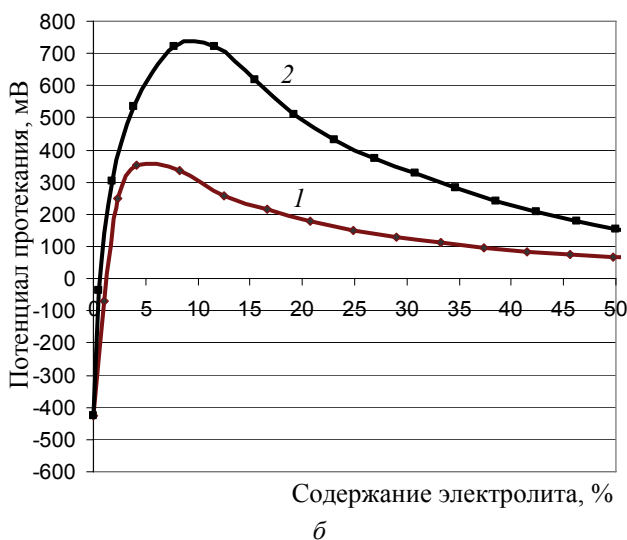
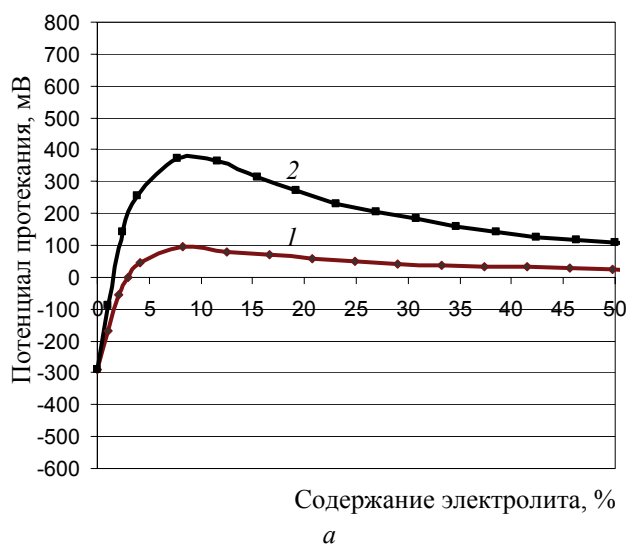
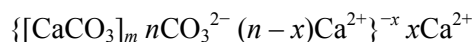


Рис. 2. Зависимость потенциала протекания гидродисперсий мела (а) и каолина (б) от содержания электролита в дисперсной системе:  
1 – сульфат алюминия;  
2 – полиоксихлорид алюминия

Из рис. 2, а видно, что 1%-ная гидродисперсия мела имеет потенциал протекания, равный –288 мВ. На поверхности частиц мела

в воде образуется двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из потенциалоопределяющих ионов (ПОИ) и противоионов (ПИ) адсорбционного и диффузного слоев. В зависимости от рН среды строение ДЭС может быть различным. Гидродисперсия карбоната мела имеет рН, равный 8,68. Поэтому ПОИ являются ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , а ПИ – ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

Строение частицы дисперсной фазы мела имеет следующий вид:



На рис. 3 представлена схема возникновения переменного потенциала протекания гидродисперсии мела.

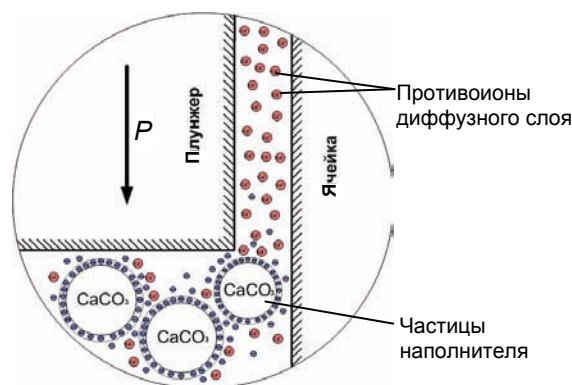
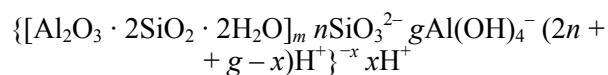


Рис. 3. Схема возникновения потенциала протекания

При движении плунжера происходит разрыв ДЭС: ПОИ диффузного слоя вместе с жидкостью перемещаются вверх (ионы кальция), а частицы наполнителя, имеющие отрицательный заряд, остаются внизу. Возникает разность потенциалов, называемая потенциалом протекания, знак заряда которого совпадает со знаком заряда частицы наполнителя.

Из рис. 2, б видно, что гидродисперсия каолина имеет потенциал протекания, равный –428 мВ. В слабощелочной среде (рН = 8,36) на поверхности частиц каолина будут адсорбироваться ионы  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  (ПОИ), а ПИ будут ионы  $\text{H}^+$ .

Строение частицы дисперсной фазы каолина имеет следующий вид:



Из рис. 2 видно, что для всех исследованных систем характер зависимости потенциала протекания от содержания электролита одинаков. При внесении электролита сначала системы достигают изоэлектрического состояния ( $E_{\text{пр}} = 0$  мВ), затем потенциал протекания становится положительным, достигает максимального значения ( $E_{\text{max}}$ ), а при дальнейшем добавлении электролита происходит обратное понижение потенциала протекания систем.



Известно [7], что в зависимости от pH среды в водном растворе сульфата алюминия содержатся следующие формы гидроксосоединений алюминия:  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ . В водном растворе полиоксихлорида алюминия находятся следующие полигидроксосоединения алюминия [8]:  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})^{5+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{15+}$ ,  $\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ,  $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{18+}$ .

Следует отметить, что оба электролита являются неиндифферентными электролитами по отношению к каолину, который представляет собой алюмосиликат. Это означает, что гидроксосоединения алюминия различного строения могут достраивать кристаллическую решетку частиц каолина. Для мела оба электролита являются индифферентными, т. е. могут содержать только противоионы, которые накапливаются в адсорбционном и диффузном слоях.

На рис. 4 представлены зависимости потенциала протекания гидродисперсии мела и каолина от pH среды.

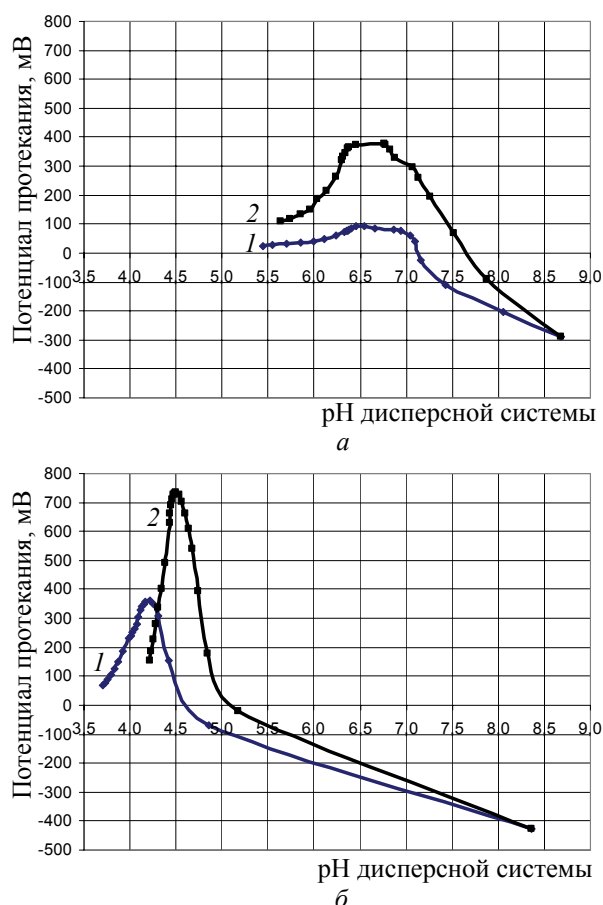


Рис. 4. Зависимость pH гидродисперсий мела (а) и каолина (б) от содержания электролита:

1 – сульфат алюминия;  
2 – полиоксихлорид алюминия

Анализ рис. 2 и 4 показал, что достижение изоэлектрического состояния в системах про-

исходит при следующем содержании электролита в системе, мас. %:

– система «мел – сульфат алюминия» – 3,0 (pH = 7,15);

– система «мел – полиоксихлорид алюминия» – 1,5 (pH = 7,65);

– система «каолин – сульфат алюминия» – 1,2 (pH = 4,60);

– система «каолин – полиоксихлорид алюминия» – 0,7 (pH = 5,10).

Установлено, что изоэлектрическое состояние систем достигается при меньшем содержании полиоксихлорида алюминия в сравнении с сульфатом алюминия (в 2 раза). Это связано с тем, что полигидроксосоединения алюминия (ионы-коагуляторы) имеют более высокий заряд [9].

Максимальное значение  $E_{\max}$  достигается при следующем содержании электролита в системе, мас. %:

– система «мел – сульфат алюминия» – 9,0 (pH = 6,55);

– система «мел – полиоксихлорид алюминия» – 8,5 (pH = 6,80);

– система «каолин – сульфат алюминия» – 5,2 (pH = 4,20);

– система «каолин – полиоксихлорид алюминия» – 9,0 (pH = 4,50).

В данном случае гидроксосоединения алюминия выступают в качестве перезаряжающих агентов. Поэтому более высокие значения потенциала протекания достигаются при применении полиэлектролита РАХ-18: для гидродисперсии мела  $E_{\max} = 377$  мВ, для гидродисперсии каолина  $E_{\max} = 733$  мВ. При использовании электролита  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  гидродисперсия мела имеет  $E_{\max} = 95$  мВ, а гидродисперсия каолина –  $E_{\max} = 358$  мВ.

Очевидно, что частицы каолина перезаряжаются лучше, чем частицы мела при применении обоих электролитов. Это может быть связано с тем, что при pH меньше 6,80 происходит незначительное растворение поверхности частиц мела [10].

Дальнейшее увеличение содержания электролита в дисперсной системе приводит к снижению потенциала протекания гидродисперсий наполнителей (рис. 2). Отмечается сжатие диффузного слоя за счет накопления в адсорбционном слое ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (при использовании электролита – сульфата алюминия) и ионов  $\text{Cl}^-$  (при применении полиэлектролита – полиоксихлорида алюминия). Заряд частиц наполнителей при этом уменьшается.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение влияния электролитов на потенциал протекания гидродисперсий наполнителей в присутствии МК в количестве 1 мас. % от наполнителя. Результаты представлены на рис. 5 и 6.

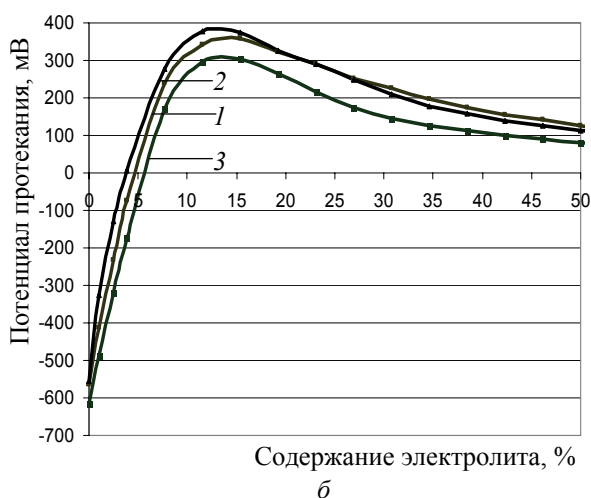


Рис. 5. Зависимость потенциала протекания гидродисперсии мела в присутствии ГМК от содержания электролита:  
 а – сульфат алюминия;  
 б – полиоксихлорид алюминия;  
 1 – гидродисперсия ТМ;  
 2 – гидродисперсия ЖМ;  
 3 – гидродисперсия ТМАС-3Н

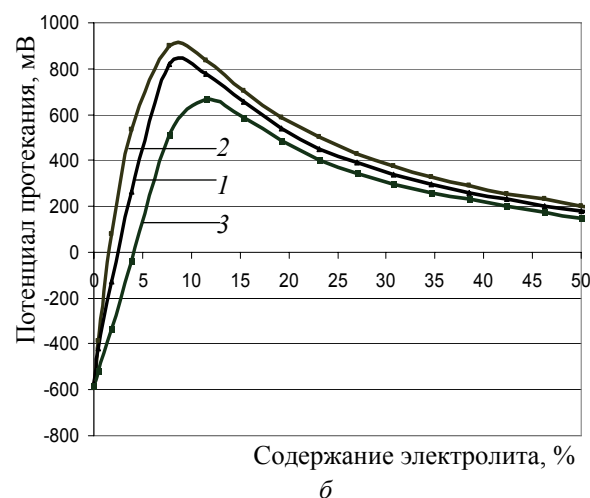
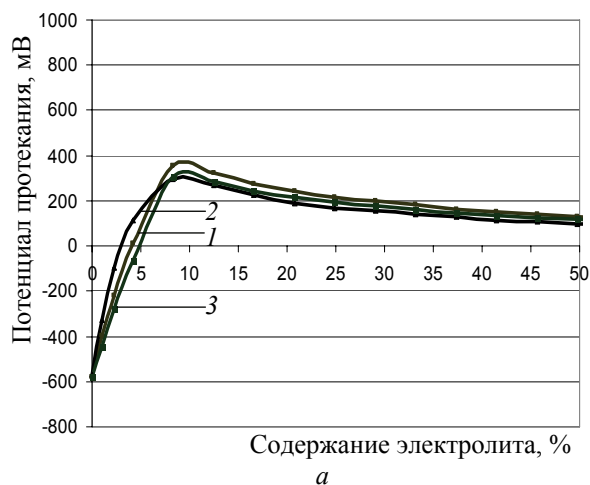


Рис. 6. Зависимость потенциала протекания гидродисперсии каолина в присутствии ГМК от содержания электролита:  
 а – сульфат алюминия;  
 б – полиоксихлорид алюминия;  
 1 – гидродисперсия ТМ;  
 2 – гидродисперсия ЖМ;  
 3 – гидродисперсия ТМАС-3Н

Установлено, что потенциал протекания гидродисперсий наполнителей понижается при введении в них гидродисперсий МК. Это связано с тем, что при движении плунжера происходит разрыв ДЭС не только частиц наполнителя, но и частиц МК, присутствующих в гидродисперсии. Известно [6], что частицы МК в гидродисперсии имеют отрицательный заряд.

Характер зависимостей потенциала протекания от содержания электролита в системах «мел – МК – полиоксихлорид алюминия» (рис. 5, б) и «каолин – МК – электролит» (рис. 6) такой же, как и без присутствия МК (рис. 2).

В системах «мел – МК – сульфат алюминия» (рис. 5, а) после достижения изoeлектрического состояния перезарядка практически не обнаружена. Это связано со сложными коллоидными и химическими процессами, протекающими на поверхности мела при понижении рН среды (частичное растворение поверхности

наполнителя, образование  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CO}_2$ , которые химически взаимодействуют с гидроксосоединениями алюминия). Последнее приводит к снижению эффективности электролита (сульфата алюминия) и повышению пенообразования в подсеточной ванне бумаго- и картоноделательных машин [10]. Однако регулирование рН раствора сульфата алюминия и перевод процесса наполнения из кислой среды в нейтральную может решить проблемы использования данного электролита [11].

Из рис. 5 видно, что максимальное значение потенциала протекания гидродисперсий мела в присутствии МК наблюдается при содержании сульфата алюминия в системе от 30 до 33 мас. % ( $E_{\text{max}} = 15\text{--}30$  мВ), а полиоксихлорида алюминия от 11 до 14 мас. % ( $E_{\text{max}} = 305\text{--}380$  мВ).

Из рис. 6 следует, что максимальное значение потенциала протекания гидродисперсий



каолина в присутствии МК отмечается при содержании сульфата алюминия в системе от 8 до 11 мас. % ( $E_{\max} = 295\text{--}365$  мВ), а полиоксихлорида алюминия от 8 до 12 мас. % ( $E_{\max} = 665\text{--}900$  мВ).

Установлено (рис. 5 и 6), что по влиянию на уменьшение абсолютного значения потенциала протекания гидродисперсий наполнителей модифицированные канифоли располагаются в следующей последовательности: ТМАС-ЗН > ТМ > ЖМ.

Полиоксихлорид алюминия (РАХ-18) имеет преимущество в сравнении с сульфатом алюминия, так как он повышает потенциал протекания частиц наполнителя в большей степени. Это связано с тем, что положительно заряженные полигидроксосоединения алюминия обладают гораздо более превосходящим зарядом по сравнению с гидроксосоединениями алюминия. Под влиянием полиоксихлорида алюминия наблюдается перезарядка частиц мела в присутствии МК (рис. 5, б), что практически не происходит при использовании сульфата алюминия (рис. 5, а). При этом большое значение имеет тот факт, что для достижения одинакового заряда частиц наполнителей (например нуля) полиоксихлорид алюминия вводится в дисперсную систему в меньшем количестве. Так, для исходных гидродисперсий мела и каолина требуется полиоксихлорида алюминия соответственно 1,5 и 0,7 мас. % от наполнителя, а сульфата алюминия соответственно 3,0 и 1,2 мас. % от наполнителя. Поэтому применение в качестве электролита раствора полиоксихлорида алюминия вместо традиционного раствора сульфата алюминия обеспечивает повышение потенциала протекания частиц наполнителя и, следовательно, будет способствовать лучшему удержанию наполнителя в структуре бумаги и картона.

Процесс перезарядки протекает при строго определенном содержании в дисперсной системе положительно заряженных форм гидроксосоединений алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ , введенных с раствором сульфата алюминия, или полигидроксосоединений алюминия  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})^{5+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ,  $\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{15+}$ ,  $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{18+}$ , добавленных с раствором полиоксихлорида алюминия. Поэтому регулировка рН электролита имеет важное значение в процессе протекания коагуляционных явлений многокомпонентных и многофазных систем.

**Заключение.** Получено, что максимальная перезарядка частиц мела достигается при содержании сульфата алюминия в дисперсной системе 9 мас. % от наполнителя и полиоксихлорида алюминия 8,5 мас. % от наполнителя.

Максимальная перезарядка частиц каолина получается при содержании сульфата алюминия 5,2 мас. % от наполнителя и полиоксихлорида алюминия 9 мас. % от наполнителя.

Изучение потенциала протекания гидродисперсий минеральных наполнителей показало, что правильный подбор электролита и целенаправленное регулирование содержания различных форм гидроксосоединений и полигидроксосоединений алюминия – важный фактор в обеспечении требуемых условий протекания коагуляционных процессов при наполнении бумаги и картона в присутствии гидродисперсий модифицированной канифоли.

## Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Школа Бумаги, 2006. – 696 с.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / П. С. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2005. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона. – 423 с.
3. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – 3-е изд. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
4. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
5. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 5-е изд. – М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.
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. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
8. Hahn, H. H. Chemical Water and Wastewater Treatment VII / H. H. Hahn, E. Hoffman, N. Ødegaard. – London: IWA Publishing, 2002. – 416 p.
9. Neimo, L. Papermaking Science and Technology. Book 4: Papermaking Chemistry / L. Neimo. – Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999. – 327 p.
10. 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.
11. 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.

А. А. Драпеза, магистрант; А. В. Костюкевич, аспирант; П. А. Чубис, аспирант;  
Н. В. Черная, профессор; Ж. В. Бондаренко, доцент

### ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА БУМАЖНОЙ МАССЫ НА СВОЙСТВА КЛЕЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

By production of a paper and a board the stock beating to concern to the most power-intensive production operations since consumes by 90% of overhead charge of energy. Therefore it is necessary to discover optimum relations of a product quality at minimum costs on milling.

The purpose of the article is determine of relations influence of freeness on strength and a hydrophobic properties of formation samples of sizing types of a paper and a board. During experiment it is obtained, that at usage in the capacity of sizing agent a hydro dispersions of modified colophony ТМНА-2N, it is possible to reduce freeness of pulps, without quality loss, thus light bills are diminished by 5–10%.

**Введение.** Одной из основных технологических стадий в бумажном и картонном производстве, от которой в значительной степени зависят многие свойства бумаги, является стадия размолта бумажной массы. Лист бумаги, отлитый из неразмолотых волокнистых материалов, получается неудовлетворительным по своему строению, внешнему виду и физико-механическим свойствам. Он обладает неравномерным, облачным просветом, большой пористостью, пухлостью и малой прочностью. Это объясняется тем, что сравнительно длинные жесткие волокна сплетаются в хлопья и, оседая на сетке, дают неоднородный по структуре лист. Неразмолотые волокна обладают малой пластичностью, слабо развитой поверхностью и мало гидратированы, вследствие чего такие волокна слабо связываются в бумажном листе.

В процессе размолта волокно подвергается режущему, раздавливающему и расчесывающему действию, в результате чего в водной среде волокнистая масса претерпевает значительные изменения как в структуре, так и в физико-химических свойствах. Установлено два вида явлений, одновременно протекающих при размолте: механическое воздействие размалывающей гарнитуры на растительные волокна с изменением их формы и размеров и коллоидно-химическое воздействие, суммарно проявляемое в виде гидратации волокон. Гидратация начинается с набухания гидрофильных растительных волокон, которое сопровождается фибрилляцией клеточных стенок и отщеплением тончайших фибрилл, а также увеличением вследствие этого наружной поверхности волокон с обнажением на поверхности гидроксильных групп. В то же время создаются условия, при которых в волокнах повышается способность связываться между собой с образованием прочной структуры листа.

Набухание волокон ускоряет процесс размолта и, что весьма существенно, облегчает образование на поверхности волокон тонких

и тончайших фибрилл, способствующих в дальнейшем связыванию между собой. При смачивании целлюлозы водой контакт между ними происходит в первую очередь через гидроксильные группы на поверхности волокон. Затем вода проникает в межмицеллярные пространства и связывается с гидроксильными группами на поверхности мицелл, что и служит причиной набухания волокон. При набухании волокон связь между мицеллами и микрофибриллами ослабляется, что способствует ускорению размалывающего эффекта.

В процессе размолта протекает как внешнее, так и внутреннее фибриллирование волокон. Внешняя фибрилляция сопровождается увеличением наружной поверхности волокон и ростом на этой поверхности числа гидроксильных групп, способных гидротироваться и образовывать межволоконные водородные связи. Удельная поверхность полностью набухших волокон примерно в 200 раз больше, чем сухих. При этом увеличивается водопроницаемость стенок волокон, облегчается доступ воды в межфибриллярные пространства. При внутренней фибрилляции волокон отщепление фибрилл не происходит, не уменьшается и прочность самих волокон, наблюдается лишь повышение гибкости и пластичности волокон вследствие набухания гемицеллюлоз. Следствием этого является изменение длины и толщины волокон, что оказывает существенное влияние на показатели качества массовых и специальных видов бумаги и картона. Бумажная масса при длительном размолте становится жирной на ощупь, она гораздо труднее отдает воду при обезвоживании на сетке бумагоделательной машины, а получаемый из нее лист бумаги отличается большой усадкой при сушке, плотностью и прочностью.

Процесс размолта контролируют по вододерживающей способности волокон, которую определяют на аппарате СР-2 и характеризуют степенью помола, выраженной в градусах Шоппера – Риглера ( $^{\circ}$ ШР), определяющей

способность бумажной массы пропускать через себя воду, а также степень обработки и измельчения волокон.

Однако в цепи технологических операций в производстве бумажно-картонных изделий размол бумажной массы относится к наиболее энергоемким процессам. На размол затрачивается до 90% общего расхода энергии. Поэтому целлюлозно-бумажные предприятия стремятся снизить затраты на размол. Существуют различные способы, начиная от подбора размалывающей гарнитуры до введения в размалывающее оборудование смачивателей-пассиваторов. Из-за уменьшения затрат на размол на практике стремятся всеми способами минимизировать степень помола волокнистых полуфабрикатов, но при этом не снизить качества выпускаемой продукции. Для достижения этой цели можно использовать проклеивающие материалы, которые придают бумаге и картону не только требуемую гидрофобность, но и являются связующим компонентом для удержания волокон между собой [1–3].

Проклейка осуществляется двумя способами – проклейка в массе и поверхностная проклейка. Доминирующее положение занимает проклейка в массе, основанная на последовательном введении в водно-волокнистую суспензию проклеивающей эмульсии (дисперсии) и раствора коагулянта. Главным проклеивающим средством является канифоль и композиции, полученные на основе модифицированной канифоли. При этом процесс проклейки бумажной массы может протекать в режимах гомокоагуляции [1, 3] или гетероадагуляции [2].

При проклейке бумажной массы в режиме гомокоагуляции образуются разновеликие и крупнодисперсные проклеивающие комплексы (коагуляты), не способные равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Это снижает гидрофобность и прочность бумаги и картона. Для устранения этих недостатков необходимо, как правило, увеличивать степень фибриллирования волокон и, следовательно, степень помола бумажной массы. Однако это повышает энергетические затраты на процесс размола и, как правило, увеличивает себестоимость готовой продукции [4].

При проклейке бумажной массы в режиме гетероадагуляции роль проклеивающих комплексов выполняют мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы [2], полученные в результате дезагрегирования коагулятов в присутствии строго определенного количества гексаакваалюминиевых ионов  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Последние вводятся в дисперсную систему с раствором электролита, роль которого выполняет сульфат алю-

миния. Влияние соединений алюминия на осаждение клеевых частиц и закрепление последних на поверхности волокон сказывается в воздействии на электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы канифольного клея и координатную способность гидрокомплексов алюминия. Поэтому такие проклеивающие комплексы способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон при максимальном сохранении межволоконных сил связей. Изготовленные виды бумаги и картона обладают требуемой гидрофобностью и достаточно высокой прочностью, что позволит уменьшить степень помола бумажной массы и, следовательно, энергетические затраты на процесс размола [5].

Поэтому изучение влияния степени помола бумажной массы, проклеенной в режиме гетероадагуляции, на свойства клееных видов бумаги и картона представляет научный и практический интерес.

Цель работы – установление зависимостей влияния степени помола бумажной массы, проклеенной в режиме гетероадагуляции, на прочность и гидрофобность бумаги и картона.

**Основная часть.** Для достижения поставленной цели изготовлены образцы бумаги массой  $60 \text{ г/м}^2$ . В качестве волокнистого сырья применяли сульфатную беленую целлюлозу из лиственных пород древесины (ГОСТ 28172-89). Степень помола волокнистой суспензии изменяли от 30 до 45°ШР.

Проклейка осуществлялась с помощью разработанной на кафедре химической переработки древесины проклеивающего материала ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-017-95), полученного путем модификации смоляных кислот канифоли моноэфирами малеинового ангидрида с высшими алифатическими *n*-спиртами фракции  $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ . Из пастообразной клеевой композиции, содержащей  $(50 \pm 5)\%$  сухих веществ и  $(45 \pm 5)\%$  свободных смоляных кислот, получали путем разбавления водой 2%-ный рабочий раствор. Расход гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК) составлял 0,6% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Процесс проклейки бумажной массы протекал в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц [6].

В качестве электролита применяли 5%-ный раствор сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85), содержащий гексаакваалюминиевые ионы  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Расход электролита составлял 3% от а. с. в. Для наполнения бумажной массы использовали карбонат кальция (ТУ 14-20510-95). Расход наполнителя составлял 10% от а. с. в. [7].

Образцы бумаги изготавливали на листотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма

Ernst Naage, Германия). Прочность образцов бумаги оценивали разрывной длиной, разрушающим усилием в сухом состоянии, сопротивлением разрыву, усилием, относительной деформацией при разрыве и жесткостью; эти показатели определяли по ISO1924-2 на разрывной машине фирмы Lorentzen&Wettré (Швеция). Гидрофобность оценивали путем определения впитываемости при одностороннем смачивании на аппарате Кобба.

Результаты испытаний образцов бумаги приведены на рис. 1–8.

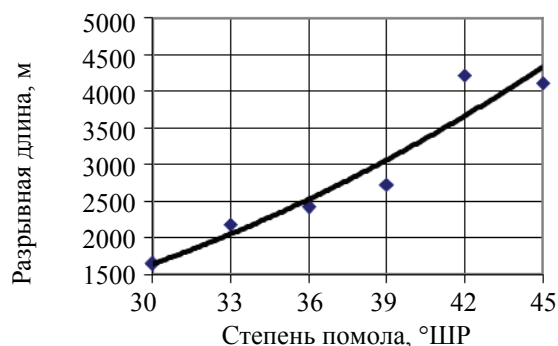


Рис. 1. Разрывная длина образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии

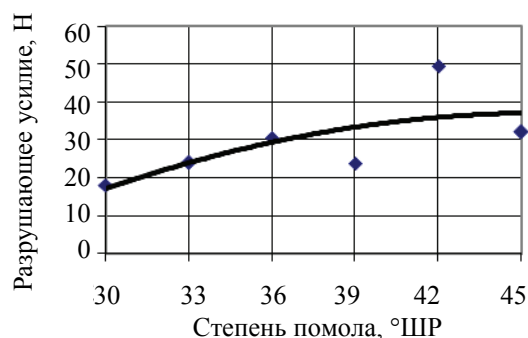


Рис. 2. Разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии

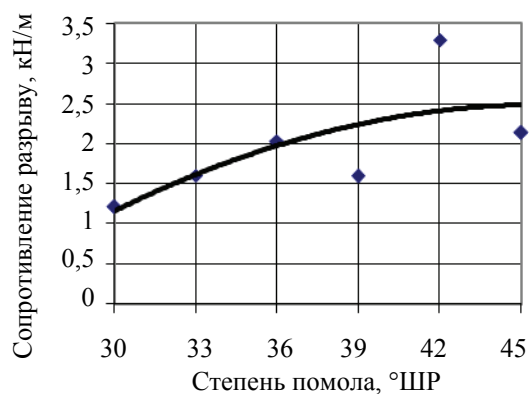


Рис. 3. Сопротивление разрыву образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии

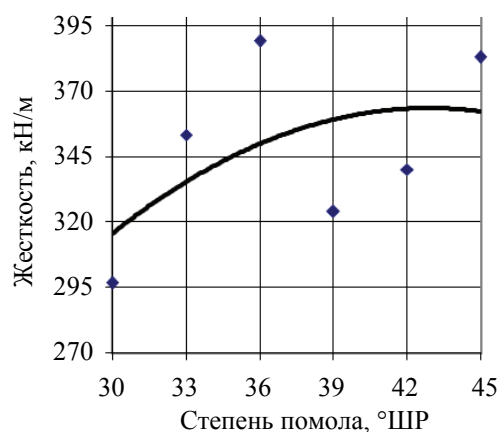


Рис. 4. Жесткость образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии

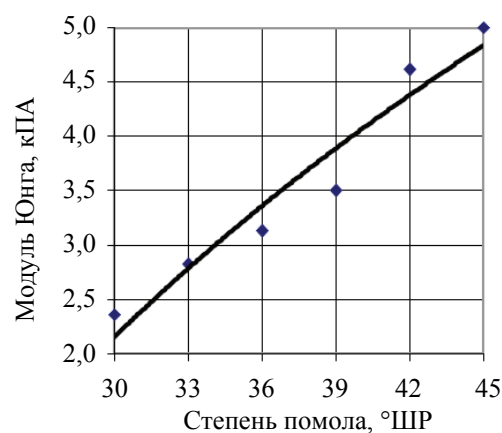


Рис. 5. Модуль Юнга образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии

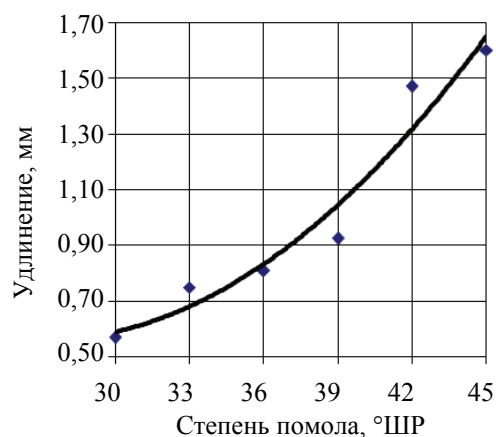


Рис. 6. Удлинение образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии

Как видно из представленных графиков, увеличение степени помола бумажной массы от 30 до 45°ШР приводит к повышению разрывной длины с 1650 до 4100 м, разрушающего усилия в сухом состоянии – с 18,1 до 39,0 Н, сопротивления разрыву – с 1,21 до 2,51 кН/м, модуля Юнга – с 2,4 до

5,0 кПа, жесткости – с 297 до 374 кН/м, удлинения – с 0,57 до 1,6 мм и относительной деформации при разрыве – с 0,57 до 1,75%. Увеличение прочности образцов бумаги можно объяснить максимальным сохранением межволоконных сил связей за счет протекания процесса проклейки в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц. Показатели прочности полученных в ходе исследований образцов картона на 30–40% выше, чем аналогичные показатели качества для образцов бумаги.

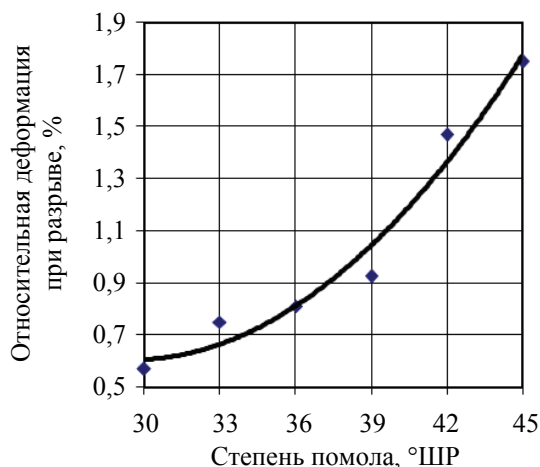


Рис. 7. Относительная деформация при разрыве образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии

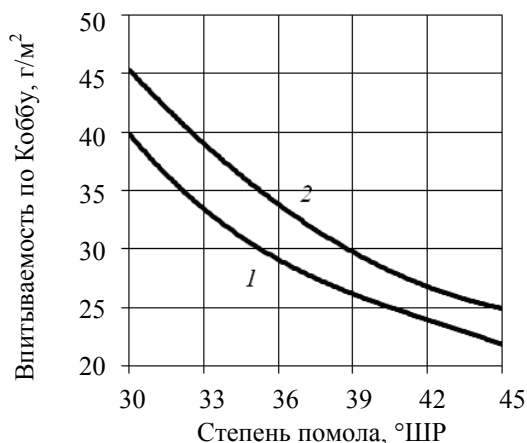


Рис. 8. Впитываемость по Коббу образцов бумаги в зависимости от степени помола волокнистой суспензии:  
1 – режим гетероадагуляции;  
2 – режим гомокоагуляции

Экспериментальные данные показали также, что гидрофобность образцов бумаги повышается с увеличением степени помола массы от 30 до 45°ШР. Об этом свидетельствует снижение впитываемости образцов бумаги при одностороннем смачивании на протяжении 30 с от 40 до 22 г/м².

Гидрофобность и прочность образцов бумаги и картона, проклеенных в режиме гомокоагуляции, были на 10–20% ниже по сравнению с аналогичными показателями качества анализируемых образцов бумаги, проклеенных в режиме гетероадагуляции.

**Заклучение.** Анализ экспериментальных данных по влиянию степени помола бумажной массы на прочность и гидрофобность бумаги и картона показал, что применение для проклейки массы режима гетероадагуляции, вероятнее всего, позволяет максимально сохранить межволоконные силы связей в структуре бумаги и картона и за счет этого уменьшить степень помола бумажной массы на 8–13°ШР. Это имеет важное практическое значение, так как появляется возможность производить клееные виды бумаги и картона по энергосберегающей технологии.

## Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 695 с.
2. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
3. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1976. – 648 с.
4. Справочник бумажника: в 3 т. – М.: Лесная пром-сть, 1965. – Т. 2. – 854 с.
5. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 440 с.
6. Манохин, А. Г. Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги / А. Г. Манохин // Сб. тр. ЛТИ ЦБП. – 1974. – Вып. 2. – С. 35–41.
7. Горські, Г. М. Тэхналогія паперы і кардону / Г. М. Горські. – Мінск: БДТУ, 2003. – 244 с.

## ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАКУЛАТУРНОГО СЫРЬЯ В КОМПОЗИЦИИ МЕШОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

Article is devoted to studying of properties paper for bags glued in the neutral environment at the presence of strengthening additives, made of cellulose and papers for recycling. Carried out researches have allowed to develop a way of manufacturing papers for bags with the raised physicomechanical 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 of paper for recycling in a combination with cellulose in the ratio 60–40 and 40–60% accordingly, and also strengthening additive "Melapret" in quantity of 0,8% from a. d. f. Leads to increase of durability of a paper century and allows to reach absorption of energy at break of 47,7 J/m<sup>2</sup>, explosive length of 6485 m, module Junga 3,5 GPa and rigidity at break 534,9 kN/m. The received data can be used at perfection of manufacturing techniques of packing kinds of a paper and a cardboard.

**Введение.** В настоящее время бумажная упаковка, в частности мешочная бумага, является, несомненно, востребованной, что обусловлено в первую очередь возможностью ее вторичной переработки, а также более дешевыми способами утилизации [1, 2].

К мешочной бумаге, в зависимости от условий ее изготовления и эксплуатации бумажных мешков, предъявляются различные требования. Необходимые свойства бумажных мешков достигаются путем комбинирования нескольких видов мешочной бумаги в различных сочетаниях. При этом бумага, обладающая специальными защитными свойствами, применяется, как правило, только в качестве наружного или внутреннего слоев мешка. К тому же все виды мешочной бумаги должны обладать достаточной прочностью, эластичностью и максимально возможной равномерностью свойств.

Традиционно для изготовления мешочной бумаги в качестве волокнистого полуфабриката используют небеленую сульфатную хвойную целлюлозу. Однако стремление к удешевлению стоимости готовой продукции обуславливает поиск возможности применения для изготовления данного вида продукции более дешевых волокнистых полуфабрикатов. В Республике Беларусь существует производство бисульфитной целлюлозы из хвойных пород древесины. Использование указанной целлюлозы возможно для получения мешочной бумаги, однако обеспечение требуемых физико-механических свойств в сочетании с гидрофобностью вызывает необходимость применения в ее композиции проклеивающих материалов и вспомогательных добавок.

Обеспечение требуемых физико-механических свойств является весьма важной задачей при производстве мешочной бумаги. 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.

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, большей плотностью, высоким удлинением, значительным сопротивлением раздиранию при относительно низкой воздухопроницаемости и не слишком высокой степени проклейки.

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 способов уменьшения стоимости мешочной бумаги является применение в ее композиции макулатурного сырья. Однако использование вторичных волокон вызывает ряд трудностей, связанных с достижением требуемых прочностных характеристик готовой продукции, и ограничивает долю вторичных волокон в композиции бумаги. Уменьшить это негативное влияние помогают вспомогательные упрочняющие добавки. В качестве такой добавки была выбрана известная и достаточно широко применяемая на бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь влагопрочная смола (торговое название «Melapret»), позволяющая одновременно придавать бумаге прочность как в сухом, так и во влажном состояниях, что является весьма актуальным для мешочной бумаги.

На начальном этапе развития технологии производства бумажных мешков 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.

Поэтому целью работы являлось разработка способа изготовления мешочной бумаги с применением в композиции макулатурного сырья, проклеенной в нейтральной среде с использованием упрочняющих добавок, путем сопоставительной оценки ее прочности по традиционным показателям (разрывная длина, влагопрочность) и по параметрам, 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 70 г/м<sup>2</sup>. Выбор массы 1 м<sup>2</sup> мешочной бумаги продиктован требованиями достижения прочности и эластичности при одновременном снижении массоемкости. С одной стороны, повышение количества волокон на единицу площади прямо пропорционально увеличивает прочностные свойства бумаги, с другой стороны, повышение массы 1 м<sup>2</sup> приводит к возрастанию жесткости и снижению эластичности бумаги.

Исследования проводились в два этапа. На первом этапе определяли влияние композиционного состава по волокну на свойства мешочной бумаги, а на втором этапе – влияние расхода вспомогательных упрочняющих добавок.

В качестве проклеивающего вещества применяли синтетический продукт на основе алкилкетендимеров «Aqvapel», количество которого во всех опытах было постоянным и составляло 0,5% от а. с. в. В качестве критериев оценки свойств изготовленных образцов были выбраны такие прочностные показатели качества, как поглощение энергии при разрыве (Дж/м<sup>2</sup>), разрывная длина (м), жесткость при разрыве (кН/м), модуль Юнга (ГПа).

Результаты первого этапа работы по исследованию влияния композиционного состава по волокну на свойства образцов мешочной бумаги представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1,

при повышении содержания в композиции целлюлозного волокна и одновременном снижении доли макулатуры разрывная длина образцов бумаги увеличивается. При этом, если не принимать во внимание изменение остальных показателей, то можно говорить о том, что наиболее целесообразно изготавливать мешочную бумагу из 100% целлюлозы. Однако одновременная оценка качества данного вида продукции по показателям динамической прочности (жесткость при разрыве, модуль Юнга и поглощение энергии при разрыве) позволяет выявить совершенно иную картину. При увеличении в композиции образцов доли бисульфитной целлюлозы от 0 до 100% монотонно возрастает жесткость при разрыве и модуль Юнга на значительную величину от 460,3 до 753,9 кН/м и от 3,069 до 5,026 ГПа соответственно. А это уже является негативным фактором, который отражается на эластичности бумаги. Следовательно, мешочную бумагу нецелесообразно изготавливать из 100% бисульфитной целлюлозы, так как она будет обладать низкой динамической прочностью.

Если при этом проанализировать изменение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги, то видно, что при увеличении доли целлюлозы в композиции бумаги от 0 до 60% данный показатель возрастает от 33,6 до 56,4 Дж/м<sup>2</sup>, при повышении доли целлюлозы и, соответственно, снижении доли макулатуры наблюдается падение данного показателя. Это говорит о снижении динамической прочности образцов.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что при содержании в композиции 40–60% целлюлозы и 60–40% макулатуры значение разрывной длины, жесткости при разрыве и модуля Юнга находятся в допустимых пределах, а поглощение энергии при разрыве достигает максимальных значений. Поэтому для исследования влияния расхода упрочняющих добавок на свойства получаемой бумаги было принято содержание целлюлозы и макулатуры в композиции бумаги соответственно 40 и 60%.

Таблица 1

**Влияние композиционного состава мешочной бумаги по волокну на ее свойства**

| Содержание<br>в композиции бумаги, % |            | Поглощение энергии<br>при разрыве,<br>Дж/м <sup>2</sup> | Разрывная<br>длина, м | Жесткость<br>при разрыве, кН/м | Модуль Юнга,<br>ГПа |
|--------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|
| целлюлозы                            | макулатуры |                                                         |                       |                                |                     |
| 0                                    | 100        | 33,6                                                    | 5005                  | 460,3                          | 3,069               |
| 20                                   | 80         | 42,0                                                    | 5885                  | 505,6                          | 3,371               |
| 40                                   | 60         | 47,7                                                    | 6485                  | 534,9                          | 3,566               |
| 60                                   | 40         | 56,4                                                    | 7255                  | 567,2                          | 3,782               |
| 80                                   | 20         | 54,0                                                    | 7490                  | 589,0                          | 3,927               |
| 100                                  | 0          | 32,6                                                    | 8140                  | 753,9                          | 5,026               |



Влияние расхода вспомогательной добавки на свойства мешочной бумаги

| Расход вспомогательной добавки, % от а. с. в. | Поглощение энергии при разрыве, Дж/м <sup>2</sup> | Разрывная длина, м | Жесткость при разрыве, кН/м | Модуль Юнга, ГПа |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------|
| 0                                             | 35,2                                              | 5690               | 454,4                       | 3,029            |
| 0,2                                           | 37,5                                              | 5765               | 460,7                       | 3,105            |
| 0,4                                           | 40,7                                              | 5995               | 466,8                       | 3,112            |
| 0,6                                           | 46,2                                              | 6115               | 474,2                       | 3,161            |
| 0,8                                           | 47,7                                              | 6485               | 534,9                       | 3,566            |
| 1,0                                           | 45,9                                              | 6280               | 466,8                       | 3,112            |

Расход упрочняющей добавки варьировали в пределах от 0 до 1%. Результаты испытаний полученных образцов представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, при повышении расхода вспомогательной упрочняющей добавки от 0 до 0,8% от а. с. в. поглощение энергии при разрыве, разрывная длина и другие физико-механические показатели качества образцов увеличиваются. Причем повышение разрывной длины и поглощения энергии при разрыве является положительным аспектом. Это связано с тем, что добавка в композицию влагопрочной смолы «Melapret» компенсирует падение прочности образцов, изготовленных с использованием макулатурного сырья, вероятно, вследствие образования дополнительного количества межволоконных сил связей.

Сравнительный анализ полученных данных, представленных в табл. 2, показал, что при внесении влагопрочной добавки наблюдается снижение эластичности бумаги, оцениваемой по показателю модуль Юнга, и повышение жесткости при разрыве. Однако данные параметры увеличиваются незначительно и, следовательно, не окажут существенного влияния на эксплуатационные характеристики бумажных мешков.

Повышение расхода вспомогательной добавки приводит к снижению всех показателей. 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.

Необходимо также отметить, что изменение влагопрочности полученных образцов наблюдалось в диапазоне от 7 до 18%, что дает возможность использовать полученную бумагу в условиях повышенной влажности.

На основании полученных экспериментальных данных был разработан способ изготовления мешочной бумаги в нейтральной среде, позволяющий получить бумагу с высокими физико-механическими характеристиками при расходе 0,5% от а. с. в. синтетического проклеивающего вещества и 0,8% от а. с. в. упрочняющей добавки. При этом композиция бумаги по волокну состоит из 40–60% бисульфитной целлюлозы и 60–40% макулатуры. Качество полученной бумаги характеризуется высокими показателями динамической прочности.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что комплексная оценка качества мешочной бумаги по традиционным показателям с одновременным определением параметров, характеризующих динамическую прочность бумаги, является более эффективной и дает более полную картину об эксплуатационных возможностях данного вида продукции. При этом содержание макулатуры в композиции данного вида бумаги ограничивается величиной падения физико-механических показателей.

На основании полученных экспериментальных данных разработан способ изготовления мешочной бумаги, содержащей в композиции 40–60% бисульфитной целлюлозы и 60–40% макулатуры, проклеенной в нейтральной среде, с использованием в качестве проклеивающего вещества клея «Aqvapel» в количестве 0,5% от а. с. в. и влагопрочной добавки «Melapret» в количестве 0,8% от а. с. в.

### 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.

## НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

New directions of use beet press in Byelorussia are considered. It is shown, that by bioconversion by way solid phases fermentations with application of association mushrooms *Aspergillus sp.* ТБ 03 and *Trichoderma viride* it is possible to receive the carbohydrates-albuminous fodder additive with the contents of a crude protein up to 19%. Process of reception of pectin is investigated and parameters of its carrying out: temperature 70°C, pH 1,0–1,1, a sulfuric acid in quality extractions agent are established. An output of pectin from raw material up to 20–26%, a degree esterification up to 55% is shown.

**Введение.** Пищевая промышленность Республики Беларусь перерабатывает многокомпонентное сырье сельскохозяйственного происхождения с целью извлечения из него, как правило, одного основного компонента – сахара из сахарной свеклы, крахмала из картофеля, растительного масла из рапса и др. При этом сырье используется на 15–30%, а остальная его часть переходит в отходы, которые являются вторичными сырьевыми ресурсами, поскольку содержат значительные количества ценных веществ – витаминов, клетчатки, белка, микроэлементов и др. Однако содержание сухих веществ в таких отходах (вторичных ресурсах) составляет 5–10%, они нестойкие при хранении, быстро закисают, сбраживаются, теряя ценные компоненты и загрязняя окружающую среду. Хранение их в таком состоянии возможно без потерь только в течение нескольких суток. Поэтому возникает необходимость в повышении степени переработки сырья за счет более полного извлечения из него всех полезных компонентов и применения отходов.

В современных условиях одним из путей интенсификации пищевой промышленности является внедрение новых мало- и безотходных технологий и производств. Это предполагает не только повышение степени и полноты переработки сельскохозяйственного сырья с более полным извлечением из него полезных компонентов, но и вовлечение в народнохозяйственный оборот отходов производства с целью дополнительного получения из них товарной продукции.

Вовлечение в оборот вторичного сырья может осуществляться по следующим основным направлениям:

- выработка дополнительной продукции пищевого, кормового и технического назначения;
- использование в виде кормов, а также в качестве удобрений;
- применение в качестве сырья для получения компонентов, используемых в химической, фармацевтической, косметической и других отраслях промышленности.

К вторичным сырьевым ресурсам можно отнести свекловичный жом, образующийся в значительном количестве (70–90% от массы свеклы) при получении сахара. В состав жома

входят (% к общей массе): пектиновые вещества – 48–50, целлюлоза – 22–25, гемицеллюлозы – 21–23, азотистые вещества – 1,8–2,5, зола – 0,8–1,3, сахара – 0,15–0,20, а также витамины (В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, С и др.), ферменты, небольшие количества жира и фитостерина, микроэлементов [1]. Из данных можно сделать вывод, что свекловичный жом является ценным источником микроэлементов, аминокислот и белков и вследствие этого может считаться одним из основных компонентов кормов, используемых в животноводстве. Свекловичный жом относится к наиболее перспективному сырью для получения низкоэтерифицированного пектина, т. е. пектина со степенью этерификации менее 50%. Низкоэтерифицированный пектин находит широкое применение в медицине, фармакологии, кондитерской промышленности.

В настоящее время промышленность ориентирована на использование свекловичного жома в основном в непереработанном виде. Однако это приводит к потере имеющихся в нем питательных веществ (до 40%). Кроме того, избыточное содержание воды в жоме затрудняет и удорожает его транспортировку.

Наиболее эффективным способом сохранения питательной ценности жома является его сушка до влажности 10–12%. Поэтому в республике на Слуцком сахарорафинадном и Скидельском сахарном комбинатах создано производство сухого свекловичного жома. Это позволяет предприятиям увеличить объем переработки сахарной свеклы, срок хранения жома для обеспечения сухим продуктом хозяйств республики, возможна и организация экспорта жома. Однако при сушке жома для получения одной кормовой единицы необходимо затратить около 0,6–1,0 кг условного топлива [2]. Также во время продолжительной сушки сахар, белки, витамины жома частично разрушаются.

Для сохранения и увеличения кормовой ценности свекловичного жома его подвергают различным технологическим приемам – силосованию, гранулированию, обогащению заменителями протеина. За рубежом активно ведутся разработки по комплексному использованию сырья и безотходной переработке образующихся вторичных ресурсов с применением

микробиологической биотрансформации сырья, главным образом в направлении обогащения его белком, синтезируемым бактериями, дрожжами или грибами в целях получения кормов и кормовых добавок. В странах СНГ к инновационным направлениям относят разработку и внедрение технологий, направленных на получение из свекловичного жома осветленных свекловичных волокон, биологически активных добавок, пектина и других продуктов.

**Основная часть.** Целью работы являлось исследование процесса биоконверсии субстратов на основе свекловичного жома с получением углеводно-белковой кормовой добавки, а также исследование процесса получения пектина из свекловичного жома.

Имеются рекомендации и опыт получения белковых кормовых препаратов на основе отходов пищевой промышленности (клеточный сок картофеля, картофельная мезга, свекловичный жом) методом глубинной ферментации с помощью мицелиальных грибов родов *Penicillium*, *Gliocladium*, *Aspergillus* [3]. Однако получение белковых продуктов данным способом требует стадии отделения образовавшейся биомассы от жидкой среды путем фильтрации или сепарации, что в некоторой степени усложняет технологию, и, кроме того, требует утилизации образующихся сточных вод. Избежать этих сложностей можно путем твердофазной ферментации, которая позволяет обогатить растительный субстрат белком под действием микроорганизмов или ферментных препаратов для повышения его перевариваемости и питательной ценности.

Свекловичный жом, применяемый в качестве субстрата для твердофазной ферментации, имел химический состав, представленный в табл. 1.

Таблица 1  
Химический состав свекловичного жома

| Наименование компонентов        | Содержание компонентов, % от абсолютно сухого сырья |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Легкогидролизуемые полисахариды | 19,1                                                |
| Клетчатка                       | 21,3                                                |
| Истинный белок                  | 3,7                                                 |
| Сырой протеин                   | 4,9                                                 |
| Зольные вещества                | 3,5                                                 |

Из приведенных данных следует, что по своему составу свекловичный жом может быть использован в качестве субстрата для биоконверсии, так как содержит значительное количество полисахаридов и азотистых веществ.

При осуществлении твердофазной ферментации важное значение имеют способы предварительной обработки субстрата и виды применяемых культур. Подбор культур осуществляли на основе имеющихся литературных данных

о составе их биомассы, о способности вырабатывать ферменты, наиболее полно деградирующие компоненты субстрата.

Из литературных данных [4] известно, что процесс твердофазной ферментации длится в основном 4–7 сут в зависимости от вида субстрата. Поэтому на предварительном этапе исследовался процесс биоконверсии свекловичного жома культурой *Aspergillus sp.* ТБ 03, выделенной из верхового торфа [5], в течение 5 сут.

Показатели биоконверсии свекловичного жома представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Показатели биоконверсии свекловичного жома мицелиальными грибами *Aspergillus sp.* ТБ 03

| Продолжительность ферментации, ч | Содержание сырого протеина, % от массы абсолютно сухого субстрата |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Исходная навеска                 | 4,9                                                               |
| 24                               | 10,4                                                              |
| 72                               | 15,6                                                              |
| 96                               | 16,4                                                              |
| 120                              | 17,0                                                              |

Как видно из приведенных результатов, после 2 сут ферментации наблюдается увеличение содержания белка в субстрате. В этот период завершается лаг-фаза роста культур и начинается фаза ускоренного роста. Наибольшее накопление белка достигается на 3–4 сут процесса. Учитывая, что содержание белка после 4 и 5 сут культивирования отличается незначительно, а дальнейшее увеличение продолжительности процесса нецелесообразно с технологической точки зрения, рекомендуется проводить процесс биоконверсии жома с использованием монокультуры *Aspergillus sp.* ТБ 03 в течение 3 сут.

Была изучена также биоконверсия свекловичного жома различными монокультурами мицелиальных грибов и ассоциациями культур на протяжении 3 сут.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных можно сделать вывод, что большее содержание сырого протеина в конечном продукте получено при использовании для биоконверсии свекловичного жома микромицетов *Aspergillus sp.* ТБ 03, а также ассоциации микромицетов *Aspergillus sp.* ТБ 03 и *Trihoderna viride*. Оно составило 17,0 и 19,2% соответственно. Эти результаты можно считать достаточно удовлетворительными, так как они сопоставимы с данными, полученными при твердофазной ферментации других видов растительного сырья мицелиальными грибами. В частности, при использовании

стержней кукурузных початков в процессе твердофазной ферментации мицелиальными грибами содержание сырого протеина в конечном продукте составляет 10,0–14,5%, а при использовании соломы, в зависимости от способа предварительной обработки, – 9,5–17,6% [6].

Таблица 3

**Показатели процесса биоконверсии  
свекловичного жома монокультурами  
и ассоциациями мицелиальных грибов**

| Используемые культуры грибов                                | Содержание сырого протеина, % от массы абсолютно сухого субстрата |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <i>Trichoderma viride</i>                                   | 9,4                                                               |
| <i>Penicillium notatum</i>                                  | 11,3                                                              |
| <i>Aspergillus niger</i>                                    | 13,4                                                              |
| <i>Aspergillus sp.</i> ТБ 03                                | 17,0                                                              |
| <i>Trichoderma viride</i> ,<br><i>Aspergillus niger</i>     | 16,1                                                              |
| <i>Penicillium notatum</i> ,<br><i>Aspergillus niger</i>    | 10,4                                                              |
| <i>Trichoderma viride</i> ,<br><i>Aspergillus sp.</i> ТБ 03 | 19,2                                                              |

Одними из компонентов свекловичного жома, содержащихся в нем в значительном количестве (до 50%), являются пектиновые вещества. Они в больших количествах присутствуют также в корзинках подсолнечника, выжимках цитрусовых, яблочных выжимках, а также картофельных волокнах. Критерием оценки промышленной значимости сырья для получения пектина является содержание галактуроновой кислоты, которой больше содержится в корзинках подсолнечника и выжимках цитрусовых. Однако климатические условия не позволяют выращивать эти культуры на территории Беларуси. В качестве промышленного пектинсодержащего сырья в республике целесообразно использовать свекловичный жом, являющийся отходом сахарного производства.

Пектины – широко применяемые в промышленности природные соединения. В качестве универсальных, натуральныхжелирующих и стабилизирующих средств пектины используются при производстве многих продуктов, прежде всего в пищевой, фармацевтической, косметической, а также и в других отраслях промышленности. Мировое производство пектина в настоящее время составляет около 80 тыс. т в год.

Крупнейшими производителями пектина являются фирмы Hercules Inc. (США), Herbstreith und Fox KG (Германия), Grill & Grossman (Австрия), Copenhagen pectin fabric (Дания), Pectowin (Польша).

Однако, несмотря на достаточно обширную сферу использования пектинов, крупномасштабное производство данных продуктов

в странах СНГ в настоящее время отсутствует. Существовавшие ранее производства вследствие экономической нестабильности, большой энергоемкости были закрыты. Связано это, вероятно, и с неправильным планированием мощностей этих предприятий.

В связи с изменением рационов питания и развитием производства низкокалорийных продуктов в последние годы возникла необходимость широкого применения пектинов в пищевых технологиях, поскольку пектины относятся к биологически активным веществам, не имеющим пищевой и энергетической ценности. Отсутствие отечественного производства пектинов приводит к закупке их за рубежом, что ставит предприятия республики в зависимость от импортеров. Этим объясняется актуальность данного направления исследований.

В лабораторных условиях было изучено влияние вида экстрагента и температуры процесса на выход пектина из свекловичного жома, а также на его основные показатели качества. В ходе эксперимента изменяли температуру стадии «гидролиз – экстракция» свекловичного жома в диапазоне 60–95°C, в качестве экстрагента использовали соляную и серную кислоты, которые добавляли до pH среды 1,0–1,1.

Исследования показали (табл. 4), что наибольший выход пектина – около 25% от массы исходного сырья – достигается в случае использования соляной кислоты при температуре процесса 70°C. Дальнейшее повышение температуры процесса приводит к снижению выхода пектина более чем в 2 раза. При использовании серной кислоты максимальный выход пектина достигается также при температуре 70°C, но он ниже на 4–7%. При последующем увеличении температуры при использовании и серной и соляной кислот выход пектина значительно снижается. Объясняется это, вероятно, различной активностью применяемых кислот. Возможно, это связано и с большим количеством веществ, перешедших в раствор, и их влиянием на диффузионные процессы.

Для качественного анализа полученного пектина были определены степень его этерификации и содержание чистого пектина (галактуроновой кислоты).

Полученные данные представлены в табл. 4.

Из представленных данных видно, что при использовании серной кислоты и температуре процесса 60–70°C степень этерификации пектина составляет 58–63%. Такое значение является характерным для пектина, полученного из свекловичного жома [7]. С увеличением температуры процесса до 90°C степень этерификации пектина уменьшается. Это объясняется тем, что повышение температуры приводит к более интенсивному гидролизу высокоэтерифицированной пектовой кислоты.

**Влияние температуры процесса и вида экстрагента на выход пектина,  
степень его этерификации и содержание галактуроновой кислоты**

| Температура процесса, °С | Выход пектина, % от исходного сырья | Степень этерификации пектина, % | Содержание галактуроновой кислоты, % |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Соляная кислота          |                                     |                                 |                                      |
| 60                       | 11,84                               | 59,98                           | 47,34                                |
| 70                       | 24,93                               | 56,30                           | 36,03                                |
| 80                       | 10,33                               | 48,48                           | 29,06                                |
| 90                       | 5,87                                | 40,04                           | 22,74                                |
| Серная кислота           |                                     |                                 |                                      |
| 60                       | 17,92                               | 63,81                           | 44,80                                |
| 70                       | 21,01                               | 57,84                           | 39,85                                |
| 80                       | 14,75                               | 47,06                           | 15,40                                |
| 90                       | 3,93                                | 42,38                           | 14,51                                |

При использовании соляной кислоты содержание галактуроновой кислоты в образцах пектина несколько выше, чем при использовании серной. Повышение температуры процесса от 60 до 90°С приводит к снижению выхода чистого пектина – от 47 до 22% при использовании соляной от 44 до 14% при использовании серной кислот. Это можно объяснить ускорением деструкции полигалактуроновой кислоты при увеличении температуры процесса.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод, что для получения пектина из свекловичного жома можно использовать соляную и серную кислоты. Процесс необходимо осуществлять при температуре 70°С и pH 1,0–1,1. При этом выход пектина от исходного сырья превышает 20%, содержание в нем галактуроновой кислоты составляет более 30%, а степень этерификации – около 55%.

**Заключение.** Полученные результаты свидетельствуют о том, что образующийся отход сахарного производства – свекловичный жом – можно подвергать биоконверсии, что позволяет получать углеводно-белковую кормовую добавку, а также применять для получения свекловичного пектина. Это повысит эффективность сахароперерабатывающих предприятий пищевой промышленности Республики Беларусь за счет более полного использования сахарной свеклы путем вовлечения в оборот от-

хода производства с целью получения из него товарной продукции.

### Литература

1. Демина, Н. В. Возможность использования вторичных сырьевых ресурсов свеклосахарного производства для дальнейшей переработки / Н. В. Демина, Л. В. Донченко, С. Е. Ковалева // Научный журнал Кубанского ГАУ. – 2006. – № 2. – С. 58–62.
2. Колесников, Н. В. Хранение и использование свекловичного жома / Н. В. Колесников. – М.: Россельхозиздат, 1980. – 155 с.
3. Белковые кормовые добавки грибного происхождения из отходов растительного сырья / Министерство сельского хозяйства БССР, Институт микробиологии АН БССР. – Минск, 1980. – 36 с.
4. Микробный синтез на основе целлюлозы: белок и другие ценные продукты / А. Г. Лобанок [и др.]; под ред. А. Г. Лобанка. – Минск: Наука и техника, 1988. – 261 с.
5. Погорелова, Ю. Н. Выделение и характеристика микромицетов, способных к биоконверсии верхового торфа / Ю. Н. Погорелова, Н. А. Белясова, В. С. Болтовский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 80–82.
6. Бакай, С. М. Биотехнология обогащения кормов мицелиальным белком / С. М. Бакай. – Киев: Урожай, 1987. – 168 с.
7. Донченко, Л. В. Пектин: основные свойства, производство и применение / Л. В. Донченко, Г. Г. Фирсов. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 276 с.

Н. И. Ермоленко, аспирант; И. А. Хмызов, доцент;  
Е. В. Дубоделова, ассистент; Т. В. Соловьева, профессор;  
Ю. В. Максимук, ст. науч. сотрудник НИИ ФХП БГУ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ПОРОДНОГО СОСТАВА СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ

In article the problem of recycling of waste of wood of deciduous breeds due to their use as raw material for manufacture of fuel granules is solved. Influence of technology factors on properties of received wood fuel granules is investigated. The interrelation between parameters of technological process of their reception and rocky structure of wood raw material, and also physicommechanical properties, heat of combustion, ash content is studied. The best technological parameters of manufacturing of fuel granules are established: temperature 125–135°C, pressure 10,0–12,5 MP, duration of process of pressing 4 min, humidity of a material 10–18%. It is shown, that wood waste of deciduous breeds do not concede to waste of coniferous breeds at their use for manufacturing fuel granules, providing sufficient physicommechanical parameters (durability of granules at compression 3,4 MP) and high fuel characteristics (heat of combustion – from 17,49 up to 20,6 MJ/kg, ash content 0,84–1,21%).

**Введение.** На предприятиях лесного комплекса на всех стадиях производственного процесса образуются отходы, которые различают по породному составу, виду, геометрическим размерам и гидротермическому состоянию.

Для хранения древесных отходов лиственных и хвойных пород используют большие площади, что загрязняет окружающую среду. В рамках современных требований к экологичности промышленных производств разрабатываются нормативы, регламентирующие размещение самих производств, а также хранение и переработку отходов. Поэтому становится актуальной задача поиска эффективных способов утилизации отходов. Здесь, в первую очередь, имеется в виду получение из отходов дополнительных продуктов, из которых наибольший интерес представляет топливо.

Изготовление из отходов прессованных материалов (биотоплива) в виде топливных гранул и брикетов без применения связующих веществ является перспективным направлением их использования. Производство прессованного древесного топлива позволяет решить ряд вопросов:

- 1) утилизации различных древесных отходов;
- 2) получения экологически чистого высококалорийного биотоплива;
- 3) обеспечения основному производству статуса малоотходного и экологически чистого;
- 4) снижения затрат на хранение и перевозку топлива в сравнении с кусковыми древесными отходами или топливными дровами;
- 5) получения дополнительной прибыли от реализации топлива [1–5].

Известно, что технологические факторы изготовления прессованных материалов и породный состав используемого древесного сырья оказывают существенное влияние на качество получаемого биотоплива [4]. В настоящее время в большом количестве скапливаются отходы лиственных пород, а именно ольхи и дуба, что

обусловлено широким применением этой древесины в мебельной промышленности. Поэтому интерес представляет изучение показателей качества древесных гранул из отдельных лиственных пород древесины и сравнение их с гранулами из хвойной породы – сосны (традиционно используемой древесиной в производстве гранул и брикетов).

В связи с вышесказанным целью настоящей работы явилось исследование влияния технологических факторов и породного состава сырья на свойства получаемых древесных гранул.

**Основная часть.** Древесные гранулы марки ГД диаметром 6 мм получали в условиях работы предприятия ИП «Вуден Хаус» (г. Слуцк). Параметры технологического процесса получения гранул из хвойных и лиственных пород в период промышленного изготовления соответствовали требованиям утвержденного на предприятии технологического регламента. Образцы были изготовлены при температуре 120°C, время прессования составляло 1,5 мин, влажность сырья колебалась от 8 до 11%, фракционный состав равен 0,5/2, охлаждение гранул проводили до температуры 20°C.

При проведении исследований было установлено, что фракционный состав сырья оказывает значимое влияние на прочность топливных гранул, которая, в свою очередь, определяет транспортабельность продукции на большие расстояния. Из полученных данных (рис. 1) видно, что сосновое сырье позволяет получить гранулы с несколько более высокими прочностными показателями, чем из древесины ольхи. Однако дополнительно проведенный эксперимент показал, что ГД из этой лиственной древесины при равной плотности (от 800 до 1100 кг/м<sup>3</sup>) по прочности мало уступают древесине сосны. На рис. 2 также видно, что для древесины ольхи наблюдается характерный максимум прочности для фракции 0,5/2, что свиде-

тельствует об отсутствии дальнейшего измельчения древесного сырья и снижению энергоемкости процесса.

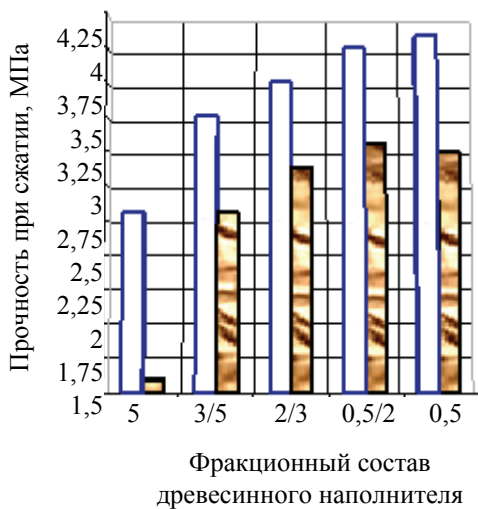


Рис. 1. Влияние фракционного состава древесного сырья на прочность при сжатии древесных гранул:  
1 – сосна; 2 – ольха

Для образцов из древесины сосны, ольхи и дуба были определены изотермы адсорбции-десорбции азота на древесных гранулах, по которым можно судить о способности древесного сырья к упрессовыванию и косвенно охарактеризовать плотность и прочность гранул. Полученные результаты приведены на рис. 2.

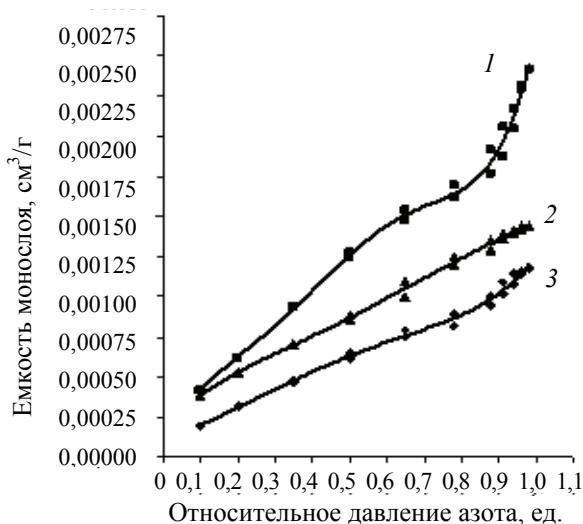


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота на древесных гранулах разных пород:  
1 – дуб; 2 – сосна; 3 – ольха

Анализ показывает (рис. 2), что наименьшей способностью к упрессовыванию обладают образцы из ольхи ( $0,0011782 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Сопоставимую по величине способность при несколько большей пористости обеспечивают образцы из сосны –  $0,001445 \text{ см}^3/\text{г}$ . Этим можно объяснить сопостави-

мую прочность полученных образцов при их равной плотности. Из всех исследуемых пород древесины ольхи обладает наименьшей пористостью, поэтому образцы ГД из нее также характеризуются наименьшей пористостью (рис. 2). Вероятно, такая уплотненная структура создает предпосылки для тесного соприкосновения древесных частиц в гранулах и возможности для их адгезионного взаимодействия за счет активированных температурой компонентов древесины [1, 2].

Влияние влажности прессуемого сырья на прочность древесных гранул при их сжатии приведено на рис. 3.

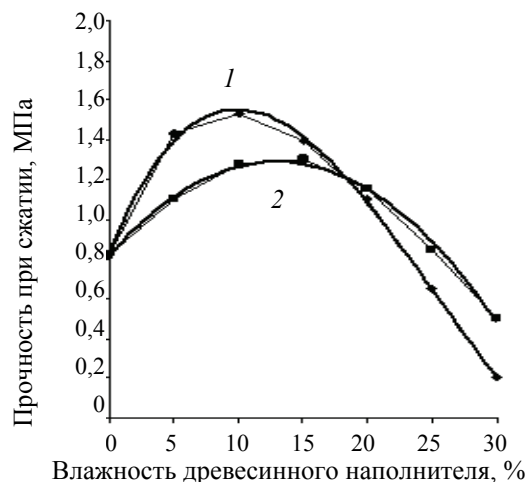


Рис. 3. Влияние влажности сырья на прочность древесных гранул:  
1 – сосна; 2 – ольха

Как видно из полученных данных, для древесины сосны оптимальной является влажность 5–7%, что представляет собой достаточно жесткое требование к технологическому процессу, если целью является получение древесных гранул с максимальной прочностью. Для ольхи наблюдается достаточно широкий диапазон допустимой влажности от 10 до 18%, в пределах которого прочность практически не изменяется. Это позволяет использовать древесное сырье различного технологического происхождения и делает мобильным и энергоэффективным (с точки зрения затрат на сушку) технологический процесс. Следует отметить, что увеличение влажности свыше 15% приводит к резкому падению значений прочности гранул из сосны. Так, величина этого показателя при влажности 12% была самой высокой и составляла 1,5 МПа, а при влажности 30% она снизилась до 0,2 МПа. Для древесины ольхи это наблюдается при более высокой влажности (16%) и с меньшей интенсивностью (1,3 и 0,5 МПа соответственно).

Влияние давления прессования на свойства гранул исследовали при изготовлении уплотненного материала из древесного сырья с фракционным составом 0,5/2 при температуре экструзии  $120^\circ\text{C}$  и продолжительности 1,5 мин.

Результаты исследований приведены на рис. 4.



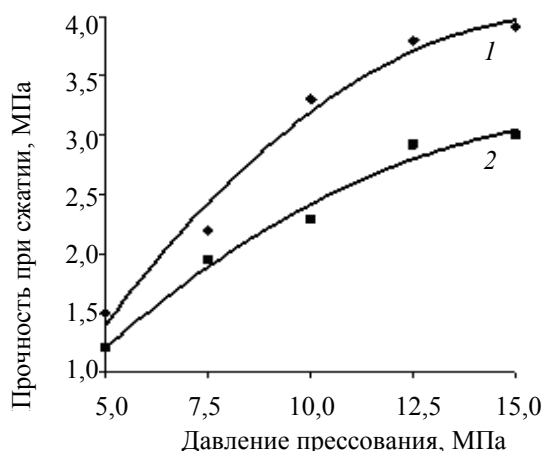


Рис. 4. Влияние давления прессования на прочность древесных гранул при их сжатии: 1 – сосна; 2 – ольха

Как видно из полученных данных, увеличение давления прессования от 5 до 15 МПа закономерно приводит к повышению прочности гранул от 1,2 до 3,9 МПа. Это, на наш взгляд, является следствием снижения пористости материала, сопровождающегося увеличением удельной поверхности контактов между частицами древесного наполнителя. Увеличение давления свыше 12,5 МПа нецелесообразно, так как прирост прочности незначителен. Следует отметить, что увеличение давления прессования древесных частиц из лиственной древесины оказывает меньшее влияние на прочность древесных топливных гранул, чем из хвойной. Это хорошо согласуется с ранее полученными данными по пористости прессованных образцов (рис. 2), так как менее пористый материал обладает низкой чувствительностью к изменению давления.

Известно, что давление прессования и продолжительность прессования тесно связаны: изменение одного из параметров позволяет получить желаемый результат путем соответствующего изменения второго параметра [5].

На рис. 5 приведена зависимость прочности гранул от продолжительности прессования для исследуемых пород древесины.

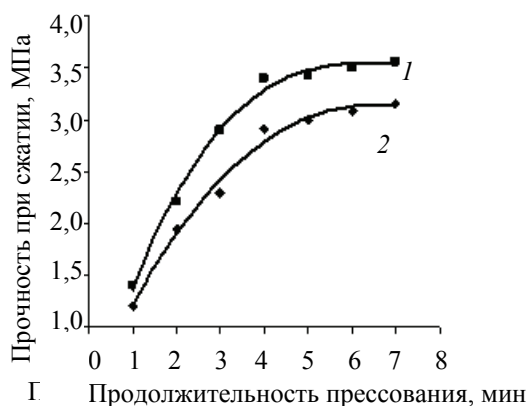


Рис. 5. Влияние продолжительности прессования на прочность древесных гранул: 1 – сосна; 2 – ольха

Существенное повышение прочности от 1,1 до 3,4 МПа наблюдается при увеличении продолжительности прессования до 4 мин. При дальнейшем продолжении прессования процесс уплотнения гранул замедляется и в конечном счете приводит к некоторому снижению их прочности. Это можно объяснить известным конкурированием (при повышенной температуре) процессов поликонденсации и термодеструкции компонентов древесины.

На рис. 6 показано влияние температуры прессования на прочность древесных гранул при их сжатии.

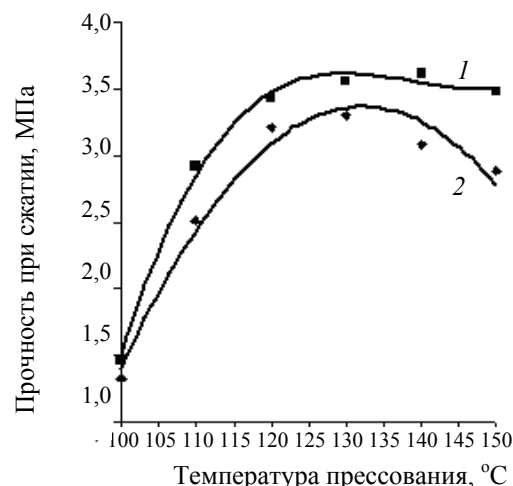


Рис. 6. Влияние температуры прессования на прочность древесных гранул: 1 – сосна; 2 – ольха

Из рис. 6 видно, что для древесины сосны и ольхи повышение температуры прессования от 100 до 130°C способствует существенному увеличению прочности. Можно предположить, что в этом интервале температур более эффективно используются высокореакционные компоненты древесины, такие как гемицеллюлозы и лигнин. Особый интерес вызывает диапазон 125–135°C, в котором происходит пластификация лигнина и гемицеллюлоз, увеличивается их реакционная способность. Это сопровождается образованием дополнительных физико-химических связей между компонентами древесины, а также древесными частицами. С дальнейшим повышением температуры прессования для гранул из хвойной породы величина прочности практически не изменяется и далее при достижении 140°C наблюдается некоторое ее снижение. Следует отметить, что для древесины ольхи при температурах от 100 до 130°C она более монотонно возрастает, а в интервале 140–150°C прочность гранул имеет устойчивую тенденцию к снижению. Это позволяет утверждать, что влияние температуры на прочность древесных гранул для хвойных и лиственных пород неравнозначно. Полученные результаты, по нашему мнению, можно объяснить тем, что при

существенно разным содержании целлюлозы (ольха – 42,7%, сосна – 51,9%) и гемицеллюлоз (30,8 и 20,5% соответственно) рассматриваемые породы различаются и по содержанию такого реакционного компонента, как лигнин. Его содержание в сосновой древесине составляет 28,2%, в древесине ольхи – 22,5%. Увеличение температуры прессования от 140 до 150°C закономерно приводит к снижению прочности древесных гранул из древесины лиственных пород, так как для нее характерно несколько меньшее содержание лигнина и большее содержание гемицеллюлоз.

При помощи метода калориметрии была определена теплота сгорания образцов гранул. Топливные характеристики древесных топливных гранул, полученных из древесины сосны, дуба и ольхи, приведены в таблице.

Таблица

**Топливные характеристики  
древесных гранул**

| Показатель                      | Порода древесины |       |       |
|---------------------------------|------------------|-------|-------|
|                                 | сосна            | дуб   | ольха |
| Рабочее топливо                 |                  |       |       |
| Влажность, %                    | 6,64             | 7,33  | 3,93  |
| Зольность, %                    | 0,25             | 0,84  | 1,16  |
| Высшая теплота сгорания, МДж/кг | 19,79            | 18,90 | 19,80 |
| Низшая теплота сгорания, МДж/кг | 18,39            | 17,49 | 18,43 |
| Сухое топливо                   |                  |       |       |
| Зольность, %                    | 0,27             | 0,91  | 1,21  |
| Высшая теплота сгорания, МДж/кг | 21,2             | 20,4  | 20,6  |

Представленные в таблице данные показывают, что лиственные породы древесины дают достаточное количество тепла при сгорании, сопоставимое с хвойной породой. Наблюдает-

ся некоторое повышение зольности гранул, получаемых из древесины лиственных пород – от 0,25 до 1,16% (для исходного топлива). Следует заметить, что такое увеличение величины этого показателя незначительно и находится в пределах требований действующего стандарта (ТУ РБ 800017886.001-2006).

**Заключение.** Исследование влияния технологических факторов и породного состава сырья на свойства биотоплива показало, что отходы древесины лиственных пород пригодны для использования в качестве сырья для производства топливных гранул. Получаемые гранулы характеризуются высокой теплотой сгорания (от 17,49 до 20,6 МДж/кг) и низкой зольностью (0,84–1,21%).

### Литература

1. Мурзин, В. С. Технология композиционных материалов и изделий: учеб. пособие / В. С. Мурзин. – Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 1999. – 106 с.
2. Щербаков, А. С. Технология композиционных древесных материалов / А. С. Щербаков, И. А. Гамова, А. В. Мельникова. – М.: Экология, 1992. – 190 с.
3. Ветошкин, Ю. И. Разработка конструкций и технологических процессов изготовления изделий из древесины: учеб. пособие / Ю. И. Ветошкин. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. акад., 1994. – 80 с.
4. Гомонай, М. В. Производство топливных брикетов. Древесное сырье, оборудование, технология, режимы работы: учеб. пособие / М. В. Гомонай. – М.: МГУЛ, 2006. – 68 с.
5. В. В. Коробов, Переработка низкокачественного древесного сырья (проблемы безотходной технологии) / В. В. Коробов. – М.: Экология, 1991. – 288 с.

Е. В. Дубоделова, ассистент;  
Д. В. Куземкин, доцент (Полесский государственный университет);  
Т. А. Снопкова, науч. сотрудник; П. И. Письменский, магистрант

### СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА

In article the analysis of the scientific and technical literature which has shown is carried out, that now world rates of growth of volumes of manufacture of high yield fibrous semiproduct much more advance those in cellulose manufacture that is connected with expansion of area of their application. Broughted categorization of high yield fibrous semiproduct. They are considered particularity of ultra-structure of wood fibers and fractional structure of high yield fibrous semiproduct. It is shown that one of the perspective type high yield fibrous semiproduct is HTMM.

**Введение.** Волокнистые полуфабрикаты высокого выхода (ВПВВ) являются современным распространенным видом сырьевых ресурсов для получения бумаги и картона в наиболее развитых странах мира. Сырьевая база для их изготовления повсеместно расширяется за счет вовлечения в производство различных древесных отходов как хвойных, так и лиственных пород.

В последнее время в мировой практике появилось множество модификаций ВПВВ, близких по технологии и свойствам, причем темпы роста объемов их производства значительно опережают объемы производства основного волокнистого полуфабриката – целлюлозы.

Среди ВПВВ, нашедших наибольшее практическое применение, можно выделить термомеханическую массу (ТММ), химико-механическую массу (ХММ) и химико-термомеханическую массу (ХТММ), общим для которых является размол древесины в виде щепы с предварительным пропариванием. Эти полуфабрикаты позволяют вырабатывать различные виды бумаги и картона с высокими печатными и другими ценными свойствами.

**Основная часть.** В настоящее время из всего объема вырабатываемых в мире ВПВВ 60% приходится на долю рафинерных древесных масс. Особенно быстро развивается производство ТММ, ХТММ и ХММ [1]. Темпы роста объемов производства ВПВВ (различных видов древесных масс) в мире в последние годы составляет в среднем 10,6% в год при ежегодном увеличении объемов производства целлюлозы лишь на 2,5% [2–4]. При этом сырьевая база расширяется в результате использования древесины лиственных пород умеренной климатической зоны и тропиков. Все большее значение приобретают в качестве сырья различные древесные отходы, например отходы лесопильных заводов и т. д. [5].

ХММ получают обычно из лиственной древесины путем дефибрирования балансов, предварительно подвергнутых вакуум-пропитке и варке в котлах с раствором моносulfита и бикарбоната натрия. Для ее производства могут применять балансы и щепу практически всех

пород лиственной древесины [6]. Этот полуфабрикат используют для выработки газетной бумаги и некоторых видов картона. Химическую древесную массу производят также из щепы путем двухступенчатого размола на дисковых рафинерах после предварительной варки в котлах или аппаратах непрерывного действия с раствором моносulfита и бикарбоната натрия и последующего измельчения на пресс-файнерах. Полученный таким образом полуфабрикат является по существу полуцеллюлозой и отличается от нее только более высоким выходом (85–90%).

Однако при всем многообразии ассортимента волокнистых полуфабрикатов, предложенных фирмами-разработчиками, их целесообразно разделить на четыре подвиды:

1) массы, полученные механическим разделением древесины на волокна при атмосферном давлении без предшествующих пропарки и обработки древесины химикатами: дефибрерная (ДДМ) и рафинерная (РДМ) древесные массы; они могут быть отнесены к механическим древесным массам (МДМ);

2) массы, которые вырабатываются при интенсивной тепловой обработке древесины перед размолотом или в процессе проведения его при повышенном давлении: дефибрерная масса давления (ДМД); рафинерная древесная масса повышенного давления (РДМД); терморафинерная механическая масса (ТРММ); термомеханическая масса с проведением размола при повышенном давлении на обеих ступенях (ТММ «Тандем» и ТММ). Принципиально все они могут быть объединены под одним термином ТММ;

3) массы, полученные путем предварительной мягкой и непродолжительной обработки щепы химикатами с последующим размолотом под давлением (ХТММ);

4) массы, вырабатываемые при интенсивной химической обработке щепы химикатами и размолотом при атмосферном или повышенном давлении: сульфонирующая химико-механическая масса (СХММ); бисульфитная химико-механическая масса (БХММ); бисульфитная масса сверхвысокого выхода (СВВБМ); химико-механическая

масса, полученная путем обработки щепы химикатами под давлением между ступенями размола («ОПКО»); нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза (НСПЦ); бисульфитная полуцеллюлоза (БСПЦ и ХММ), которые можно объединить под термином ХММ [2].

В Республике Беларусь в связи с отсутствием специального оборудования ВПВВ не вырабатываются, и потребность в них удовлетворяется за счет импортных поставок. Это предопределяет необходимость поиска нового вида ВПВВ. В качестве такого полуфабриката может рассматриваться дефибраторная масса, технология получения которой имеет много общего с технологией ТММ. Дефибраторную массу с выходом 92–93% получают на предприятиях по производству древесноволокнистых плит (ДВП), перерабатывающих древесные отходы хвойных и лиственных пород.

Определение места, занимаемого массами высокого выхода в общей системе полуфабрикатов, имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. При этом следует учитывать особенности ультраструктуры и фракционного состава, а также функциональные свойства массовых видов бумажной продукции, содержащей в своем составе волокнистые полуфабрикаты высокого выхода.

Известно, что прочность бумаги зависит от морфологических характеристик волокон, их длины и толщины, толщины клеточной стенки. Длина волокна определяет сопротивление разрыву бумаги, оно тем больше, чем длиннее волокно. Увеличение толщины волокна приводит к росту сопротивления раздиранию и растяжимости, а также к одновременному снижению сопротивления излому, разрыву, продавливанию, поскольку толстые волокна обладают большей прочностью, но меньшей способностью к образованию межволоконных связей. Толщина клеточной стенки волокна влияет на сопротивление раздиранию и впитываемость, причем чем толще стенка волокна, тем выше эти показатели [7–9].

В процессе термической и химико-механической обработки древесины размеры волокон претерпевают изменения, связанные с увеличением степени делигнификации, в результате которой они становятся короче, что, естественно, сказывается на прочности конечного полуфабриката [2, 10].

Одновременно этому лигнин способствует повышению светонепроницаемости бумаги и ее непрозрачности.

Гемицеллюлозы, напротив, положительно влияют на такие свойства, как способность к фибриллированию и образованию прочных связей между волокнами.

Каждый волокнистый полуфабрикат, используемый в композиции бумаги и картона,

обладает целым рядом специфических свойств в зависимости от указанных морфологических и химических характеристик отдельных волокон, а также от ультраструктуры в целом.

Поскольку бумага и картон как основные продукты бумажной промышленности являются изделиями, изготовление которых связано с образованием полотна достаточной прочности из 0,2–0,8%-ной суспензии, главным свойством полуфабриката является способность составляющих его волокон создавать «папку», в которой они прочно связаны между собой [11].

Древесина любых пород, как хвойная, так и лиственная, при всем их структурном и химическом отличии построена принципиально одинаково. Известно, что в древесине независимо от породы различают два вида клеток: прозенхимные, являющиеся основными, и паренхимные, содержащиеся в хвойной древесине в количестве 5–10% и в лиственной – до 20% [12].

Современное представление об ультраструктуре древесины заключается в том, что она состоит из волокон (трахеид, паренхимных клеток, сосудов), которые имеют сложную многослойную структуру [13, 14]. Так, клеточные стенки трахеид хвойных пород образованы из первичной и вторичной оболочек. Вторичная оболочка делится на три слоя ( $S_1$ ,  $S_2$  и  $T$ ), отличающиеся по своему строению и химическому составу (содержанию основных компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина). Трахеиды связаны между собой срединной пластинкой, состоящей в основном из лигнина и гемицеллюлоз.

Наиболее ценным для бумажного и картонного производства является такой волокнистый полуфабрикат, как целлюлоза, которая содержится во вторичной оболочке, главным образом в слое  $S_2$ , где ее содержание достигает 85% [15].

Основное различие в строении между хвойными и лиственными породами древесины заключается в отсутствии у первой сосудов и незначительном содержании паренхимы. Кроме того, волокна лиственной древесины имеют меньшую длину, а стенки их толще.

Для того чтобы превратить древесину в волокнистый полуфабрикат, пригодный для производства той или иной бумажной и картонной продукции, необходимо, прежде всего, выделить волокнистые составляющие древесины, т. е. отделить их друг от друга путем разрушения срединной пластинки механическим, физико-химическим или химическим путем. Однако для приобретения древесным волокном способности образовывать достаточно прочные волокнистые структуры необходимо придать его составляющим определенные свойства, обеспечивающие образование межволоконных связей.

Процесс создания межволоконных связей достаточно сложен и возможен только при

определенной степени фибрилляции волокон. Сущность фибрилляции сводится к разрушению в той или иной степени связей между фибриллами клеточных оболочек стенок волокна. Различают поверхностную и внутреннюю фибрилляцию волокна. Первая увеличивает поверхность волокна и способствует образованию межволоконных связей, снижая одновременно прочность самого волокна. Вторая приводит к повышению гибкости и пластичности волокон из-за набухания гемицеллюлоз и ослабления связи между отдельными фибриллами [16]. Этот тип фибрилляции придает волокну способность создавать межволоконные связи, не снижая его прочности.

Наиболее прочная связь между волокнами создается, когда они связываются между собой через фибриллы слоя  $S_2$ , менее прочная – при образовании через слои  $P$  и  $S_1$ . Хорошо набухшее волокно, освобожденное от первичных оболочек, обладая открытой активной поверхностью в сочетании с гибкостью и пластичностью, является наиболее способным к созданию прочного листа.

В процессе размола волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы) происходит разрушение срединной пластинки, связывающей волокна между собой, что приводит к их разделению по слою  $P-S_1$  [12]. При этом на поверхности волокон сохраняются остатки первичной оболочки и наружный слой вторичной. При последующем размолу целлюлозы в стадии подготовки ее к формированию полотна бумаги слой  $S_1$  начинает разрушаться. При степени помола, превышающей  $46^\circ\text{ШР}$ , этот слой оказывается сильно разрушен и фибрилляции подвергается слой  $S_2$ , дальнейший рост до  $75^\circ\text{ШР}$  вызывает значительное фибриллирование слоя  $S_2$ . Однако наряду с сильно фибриллированными волокнами в массе содержатся волокна, практически не подвергнувшиеся этому процессу. Отсюда следует, что целлюлоза, используемая в производстве бумаги или картона, состоит из смеси отдельных, достаточно гибких и пластифицированных волокон с разной степенью фибрилльности и мелкой фракции, образовавшейся в процессе физической обработки древесины.

По ультраструктуре древесная масса коренным образом отличается от целлюлозы [17]. Производство древесной массы на дефибрерах по существу не является чисто механическим процессом, поскольку он сопровождается снижением жесткости волокон, увеличением количества функциональных групп, уменьшением содержания гемицеллюлоз. Количество органических веществ, переходящих в раствор, составляет 1,5–2,5%.

Таким образом, наряду со сложными физическими процессами при дефибрировании имеют место физико-химические и химические

процессы. Однако основной операцией при получении массы является механическое вырывание зернами дефибрерного камня недостаточно пластифицированных волокон. В результате образуется неоднородная и непрочная масса, которая характеризуется содержанием до 50% мелкой фракции, состоящей из коротких клеток сердцевинных лучей, тонких лентообразных ламелл и хлопьев. Наиболее крупная фракция (около 30%) представлена незначительно фибриллированными волокнами, покрытыми лигнином и гемицеллюлозами [16]. Остальная масса – это более разработанные волокна и части волокон с частично вскрытым наружным слоем вторичной оболочки.

При производстве РДМ в процессе размола между дисками рафинера из-за высокой температуры и давления происходит пластификация лигнина и гемицеллюлоз. В связи с этим разрушение клеточных оболочек в поперечном направлении уменьшается с 50 до 10%, а разделение волокон по межклеточному слою увеличивается. Возрастает доля длинного волокна в РДМ по сравнению с ДДМ, причем имеет место частичная их фибрилляция. Для более тонких и узких волокон средней фракции в результате размола наблюдается лишь частичное вскрытие среднего слоя вторичной оболочки. Содержание мелкого волокна снижается незначительно, однако по сравнению с ДДМ средний слой вторичной оболочки этого волокна частично фибриллирован.

В процессе производства ТММ благодаря более глубокому термическому размягчению целлюлозных фибрилл и лигноуглеводного комплекса отделение волокна происходит главным образом по границам наружного слоя вторичной стенки. В связи с этим содержание длинных неповрежденных волокон в массе по сравнению с ДДМ возрастает. Готовый волокнистый полуфабрикат отличается высоким содержанием хорошо фибриллированных и эластичных волокон длиноволокнистой фракции, что обеспечивает высокие показатели механической прочности [18, 19].

При производстве ХТММ благодаря химической обработке и, следовательно, еще большему, чем в случае ТММ, разрушению лигноуглеводного комплекса количество длинных волокон возрастает с 30 до 50%. В этом случае волокна приобретают необходимую гибкость и фибриллированность для создания необходимых межволоконных связей [2].

Мелкие фракции ТММ и ХТММ имеют более высокую (почти в 4 раза) прочность связи, чем соответствующие фракции ДДМ, в то время как у длиноволокнистых фракций ТММ прочность связи на 15–20% ниже, чем у ДДМ и значительно ниже, чем у ХТММ [20]. Определение проницаемости полуфабрикатов высокого

выхода и их отдельных фракций позволяет сделать вывод, что неудовлетворительные бумагообразующие свойства длинноволокнистых фракций ТММ и более высокие свойства тех же фракций ХТММ объясняются скорее гибкостью и конформационной способностью волокон, чем различиями в удельной площади поверхности. Оптические и электронно-микроскопические исследования фракций с различной длиной волокон показывают, что ТММ содержит в 1,5–2,0 раза больше гибких, неповрежденных волокон, чем ДДМ. В противоположность ТММ, длинноволокнистые фракции ХТММ обладают более высокой конформационной способностью [2].

По мере уменьшения выхода полуфабриката из древесины содержание в нем длинных волокон увеличивается и сокращается доля средних и мелких волокон. В соответствии с этим улучшаются прочностные показатели полуфабрикатов и ухудшаются их оптические свойства. В полуфабрикатах, производимых путем рафинирования (РММ, ТММ, ХТММ), увеличение количества длинных волокон (до 25, 3 и 44% соответственно) по сравнению с 21%-ным их содержанием в ДДМ происходит благодаря сокращению средней фракции. Содержание мелкого волокна в них остается в 4–10 раз выше, чем в целлюлозах [6].

Фракционный состав полуфабрикатов высокого выхода существенным образом зависит от породы древесины и садкости массы [21]. С увеличением садкости массы доля длинных волокон во всех типах масс высокого выхода возрастает. Для ХТММ из еловой древесины этот показатель при садкости 600 мл. кан. ст. (около 60%) приближается к показателю сульфитной лиственной целлюлозы и весьма близок к показателю сульфатной целлюлозы из лиственной древесины. Содержание средней фракции (50–200 меш.) при росте садкости хвойной ХТММ уменьшается более значительно, чем содержание мелочи (–/200 меш.).

В ХТММ из осиновой древесины содержание длинного волокна незначительно, причем оно ниже, чем у еловых ТММ и ДДМ. Преобладающей в этом виде массы является фракция 50–200 меш. Содержание мелкого волокна (–/200 меш.) находится на уровне ХТММ из хвойной древесины. При повышении садкости осиновой ХТММ с 200 до 600 мл. кан. ст. его количество практически не меняется. Изменение фракционного состава происходит из-за незначительного увеличения доли длинного волокна и некоторого снижения мелочи [21].

В то же время любой волокнистый полуфабрикат является промежуточным продуктом, который в результате переработки должен превратиться в конечное изделие с определенными потребительскими свойствами. Поэтому бумага или картон должны обладать двойной комби-

нацией разноплановых свойств, которые, во-первых, призваны обеспечить превращение их в конкретный продукт, а во-вторых, придать определенные функциональные свойства готовому изделию [11].

Полуфабрикаты высокого выхода из-за их относительно низкой стоимости представляют научный и практический интерес прежде всего для таких массовых видов продукции, как бумага для печати и письма, санитарно-гигиеническая бумага, картон для производства транспортной и потребительской тары.

Одним из крупных недостатков ДДМ и РДМ является значительное содержание в составе его фракций костры, представляющей неразработанные пучки волокон. В ТММ, ХТММ, ХММ костра в основном отсутствует при садкости несортированной массы 100 мл. кан. ст. и достигает 1% при садкости 300 мл. кан. ст. В ХТММ, получаемой с расходом 2,7–3,0% сульфита натрия, костры вообще не содержится до садкости 500 мл. кан. ст.

Следовательно, чтобы при получении нецеллюлозных волокнистых полуфабрикатов устранить или свести к минимуму этот недостаток, необходимо производить химическую обработку древесины реагентами, обладающими высокой активностью по отношению к ее лигноуглеводному комплексу и повышающими бумагообразующие свойства древесных волокон [22].

**Закключение.** Проведенный анализ научно-технической литературы показал, что наиболее перспективным волокнистым полуфабрикатом для производства бумаги и картона является ХТММ, так как обладает всеми необходимыми свойствами, важными для получения качественной продукции при ее относительно низкой стоимости.

## Литература

1. Непенин, Ю. Н. Современные полуфабрикаты высокого выхода для производства печатных видов бумаги / Ю. Н. Непенин, В. А. Жалина, С. С. Пузырев. – М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1986. – Вып. 8. – 48 с. (Обзорная информация / Целлюлоза, бумага и картон).
2. Шамко, В. Е. Полуфабрикаты высокого выхода / В. Е. Шамко. – М.: Лесная пром-сть, 1989. – 320 с.
3. Непенин, Ю. Н. Состояние и тенденции развития производства товарных полуфабрикатов в мире / Ю. Н. Непенин, В. А. Жалина. – М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1992. – Вып. 15. – 2 с. (Экспресс-информ. / Целлюлоза, бумага и картон).
4. Коптев, В. М. Производство и торговля волокнистыми полуфабрикатами в отдельных странах / В. М. Коптев, А. П. Саскин, В. Н. Чеблуков // Целлюлоза, бумага, картон. – 1991. – № 11. – С. 21–24.
5. Пузырев, С. С. Древесное сырье – определяющий фактор качества механической массы /

- С. С. Пузырев // Целлюлозно-бумажное машиностроение. Сер. ХМ-8. – М.: ЦИНТИХимНефтеМаш. – Вып. 2. – 1990. – 50 с.
6. Полуфабрикаты высокого выхода из лиственной древесины / А. И. Бобров [и др.] // Целлюлоза, бумага, картон. – 1982. – № 5. – С. 20.
7. Tiikkaja, E. Fibre dimensions: their effect on paper properties and required measuring accuracy / E. Tiikkaja // Paperi ja Puu. – 1999. – Vol. 105, № 12. – P. 386–388.
8. Reme, P. A. Quantitative assessment of mechanical fibre dimensions during defibration and fibre development / P. A. Reme, T. Helle // Journal of Pulp and Paper Science. – 2001. – Vol. 27, № 1. – P. 1–7.
9. Косозубова, Г. М. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон: атлас / Г. М. Косозубова, Н. П. Зотова-Спановская. – Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1986. – 150 с.
10. Зорина, Р. И. Влияние термомеханической обработки на физико-механические показатели и структуру еловой древесной массы / Р. И. Зорина, Ю. А. Поляков, М. И. Чудаков // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 35–37.
11. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1991. – 456 с.
12. Фляте, Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1990. – 136 с.
13. Атлас ультраструктуры древесных полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги / З. Е. Брянцева [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 232 с.
14. Иванов, М. А. Химия древесины / М. А. Иванов; под ред. М. А. Иванова. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 400 с.
15. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная пром-сть, 1978. – 368 с.
16. Гемичеселлюлозы / М. С. Дудкин [и др.]. – Рига: Зинатне, 1991. – 488 с.
17. Зотова-Спановская, Н. П. Атлас ультраструктуры древесных полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги / Н. П. Зотова-Спановская; под ред. Н. П. Зотовой-Спановской. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 232 с.
18. Чудаков, М. И. Исследование процесса получения ТММ из осиновой древесины методом «сжатие – сдвиг» / М. И. Чудаков, С. Г. Аким, В. Н. Виноградов // Химия древесины. – 1989. – № 5. – С. 43–46.
19. Хитрова, Т. А. Исследование свойств отечественных полуфабрикатов сверхвысокого выхода / Т. А. Хитрова, С. С. Пузырев, Т. А. Семенова // Межвуз. сб. науч. работ. Сер. Химия и технология волокнистых полуфабрикатов. – Л.: ЛТА, 1984. – Вып. 4. – С. 78.
20. Левина, Р. Р. Исследование тонкой фракции химико-термомеханической древесной массы из осины / Р. Р. Левина, З. Е. Брянцева, М. И. Чудаков // Химия древесины. – 1987. – № 6. – С. 74–78.
21. Комаров, В. И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов / В. И. Комаров. – Архангельск, 2002. – 440 с.
22. Дулькин, Д. А. Изменение надмолекулярной структуры волокнистых полуфабрикатов из древесины в процессе размола / Д. А. Дулькин, Л. А. Блинова, О. И. Блинушова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 75–83.



Е. В. Дубоделова, ассистент; Н. И. Ермоленко, аспирант;  
П. И. Письменский, магистрант; Ю. В. Максимук, ст. науч. сотрудник НИИ ФХП БГУ;  
В. В. Фесько, инженер НИИ ФХП БГУ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ТОПЛИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛОМЫ И ДРЕВЕСНЫХ ГРАНУЛ

In given article results of researches of fuel characteristics of various kinds of the vegetative raw material used for manufacture of fuel granules are represented. Definition of a chemical composition of the fuel breeds of deciduous and coniferous wood and straw is made for an explanation of the received characteristics. It is established, that by the alternative to wood of coniferous breeds used for reception of fuel granules, invaluable soft hardwood, widely growing on territory of Belarus, and such withdrawal from manufacture of agricultural production as straw can act. The given of raw material possessing rather low initial moisture, provide a tall heat of combustion from 15,0 up to 20,6 MJ/kg and a sufficient level of ash content – 0,3–8,7%. Introduction in industrial production of fuel granules of new kinds of vegetative raw material does not demand essential changes of technological process.

**Введение.** В настоящее время древесному топливу в Республике Беларусь уделяется значительное внимание [1, 2]. Это связано с его высоким технически реализуемым потенциалом – от 3,5 до 3,7 млн. т у. т. в год. Особый интерес среди большого разнообразия видов древесного топлива, несомненно, вызывают гранулы, обладающие рядом следующих достоинств:

- 1) высокая энергоемкость;
- 2) большая насыпная плотность;
- 3) высокая конкурентоспособность;
- 4) экологичность;
- 5) удобство применения.

Видимо, поэтому этот вид топлива рассматривают в Европе как «топливо будущего» или «топливо с уверенностью в будущем». В Республике Беларусь топливные гранулы получают из древесины сосны в виде отходов лесопиления. Однако в настоящее время увеличивается использование в деревообрабатывающей промышленности и производстве мебели древесины лиственных пород, поэтому количество таких отходов возрастает, а вместе с тем и интерес к топливу из них. Альтернативой древесным отходам для прессования топливных гранул могут быть и сельскохозяйственные отходы, такие как солома и шелуха зерновых культур, риса, кукурузы, подсолнечника, рапса и т. д. Сельскохозяйственные отходы имеются в значительном количестве в большинстве сельских регионов, особенно в регионах с небольшими лесными массивами. Удельный вес отходов, образующихся при переработке сельскохозяйственной продукции, приведен в табл. 1.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что для всех производимых в Республике Беларусь сельскохозяйственных культур характерен значительный удельный вес образующихся после их переработки отходов. Наибольшее количество отходов наблюдается для таких культур, как пшеница и кукуруза (от 2,0 до 2,4 т). Нельзя не заметить, что независимо от вида сельскохозяйственных культур в составе отходов преобладает солома.

Таблица 1

### Доля отходов, приходящихся на 1 т произведенной сельскохозяйственной продукции

| Вид сельскохозяйственных культур | Вид отходов     | Количество отходов на 1 т готового продукта, т |
|----------------------------------|-----------------|------------------------------------------------|
| Пшеница                          | Солома, шелуха  | 2,0                                            |
| Кукуруза                         | Стебель, листья | 2,4                                            |
| Ячмень                           | Солома, отруби  | 1,5                                            |

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что перспективным сырьем для производства топливных гранул являются отходы переработки древесины лиственных пород и солома.

Поэтому цель работы заключалась в исследовании состава и топливных характеристик соломы и отходов древесины лиственных пород для оценки возможности их использования при получении топливных гранул.

**Основная часть.** Для оценки топливных характеристик соломы и древесных гранул проводили их испытания на влажность рабочего топлива, его зольность, высшую и низшую теплоты сгорания. Влажность определяли по ГОСТ 27314 путем высушивания навески топлива при температуре от 105 до 110°C в открытых алюминиевых бюксах объемом 100 мл до постоянной массы. Перед извлечением из сушильного шкафа горячие бюксы закрывали крышками, помещали в эксикатор с хлористым кальцием и через 10 мин взвешивали. В качестве испытательного оборудования использовали сушильный шкаф «SNOL 24/200» с цифровым терморегулятором и точностью поддержания температуры в рабочей камере 2°C.

Зольность определяли как отношение массы предварительно обугленного без воспламенения остатка топлива, образовавшегося при прокаливании в низких фарфоровых тиглях при температуре 815°C в течение 60 мин, к массе взятой навески (~1 г). В качестве испытательного

оборудования для прокаливания применяли муфельную печь МИМП-3П с программируемым изменением температуры и точностью ее поддержания в рабочей камере 2°C. Горячие тигли после прокаливания выдерживали 5 мин на воздухе, затем помещали в эксикатор без осушителя и взвешивали через 15 мин (ГОСТ 11012).

Теплоту сгорания измеряли в бомбовом изопериболическом калориметре «В-08МА» с изотермической водяной оболочкой. Энергетический эквивалент прибора со статической бомбой типа II определяли на основании калибровочных опытов с сертифицированным образцом бензойной кислоты марки К-3. Погрешность энергетического эквивалента, рассчитанная как среднее отклонение для доверительного интервала 95%, не превышала 0,1%. Образцы сжигали в жаропрочных стальных тиглях в виде спрессованных на воздухе таблеток массой, равной 1,0–1,2 г. Подготовленные образцы помещали в калориметрическую бомбу из нержавеющей стали, которую без вытеснения атмосферного воздуха заполняли чистым кислородом до давления 3,04 МПа. Запалом служила медная проволока диаметром 0,5 мм. Для насыщения внутреннего пространства бомбы водяными парами в обводную канавку на дне бомбы добавляли 1 мл дистиллированной воды. Снаряженный калориметрический сосуд взвешивали на весах «Ohaus AV8101» с точностью  $\pm 0,1$  г и помещали в гнездо калориметра. Поджигание образца осуществлялось путем подачи импульса электрического тока. Расчет высшей и низшей теплоты сгорания по данным калориметрического опыта проводился по формулам, приведенным в ГОСТ 147.

Результаты испытаний различных видов сырья на топливные характеристики представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что наилучшими топливными характеристиками обладают гранулы,

полученные из древесины хвойных пород. Что касается лиственной древесины, то гранулы из них имеют более высокую зольность от 0,8 до 1,2% по сравнению с хвойными породами. В то же время древесина ольхи при горении выделяет столько же тепла, как и сосна. Солома, несомненно, уступает древесине по топливным показателям: для нее характерны более высокая зольность и более низкая теплота сгорания, а также повышенное содержание серы и хлора. Тем не менее величины показателей достаточны для получения из соломы топливных гранул с показателями качества, соответствующими ТУ РБ 800017886.001-2006.

Для объяснения полученных топливных характеристик проводили анализ состава исходного сырья, используемого для получения топливных гранул, по следующим основным компонентам: целлюлоза, лигнин и экстрактивные вещества. Указанные компоненты сырья определяли, руководствуясь общепринятыми методиками, изложенными в литературе [3, 4]. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что образующиеся из соломы и древесины топливные гранулы содержат в своем составе достаточно большое количество лигнина и целлюлозы, что объясняет высокие значения высшей и низшей теплоты сгорания. При этом в лиственной древесине содержание лигнина меньше, чем в хвойной (21,8 и 24,7% соответственно).

Именно этим объясняется, по нашему мнению, пониженная теплотворная способность гранул, полученных из древесины лиственных пород. Наличие большого количества экстрактивных веществ в соломе обуславливает ее высокую зольность и низкую теплотворную способность. С присутствием этих веществ связывается способность растения поглощать большое количество минеральных компонентов.

Таблица 2

Топливные характеристики древесных гранул и соломы

| Показатель                      | Вид сырья для получения топливных гранул |       |       |              |
|---------------------------------|------------------------------------------|-------|-------|--------------|
|                                 | солома                                   | сосна | дуб   | ольха черная |
| Рабочее топливо                 |                                          |       |       |              |
| Влажность, %                    | 6,8                                      | 6,6   | 7,3   | 3,9          |
| Зольность, %                    | 8,1                                      | 0,3   | 0,8   | 1,2          |
| Высшая теплота сгорания, МДж/кг | 16,41                                    | 19,79 | 18,90 | 19,80        |
| Низшая теплота сгорания, МДж/кг | 15,00                                    | 18,39 | 17,49 | 18,43        |
| Сухое топливо                   |                                          |       |       |              |
| Зольность, %                    | 8,7                                      | 0,3   | 0,9   | 1,2          |
| Высшая теплота сгорания, МДж/кг | 17,60                                    | 21,20 | 20,40 | 20,60        |

Таблица 3

**Компонентный состав сырья (%),  
используемого для получения  
топливных гранул**

| Компонент              | Сосна | Ольха<br>черная | Солома |
|------------------------|-------|-----------------|--------|
| Целлюлоза              | 39,6  | 42,7            | 37,5   |
| Лигнин                 | 24,7  | 21,8            | 23,4   |
| Экстрактивные вещества | 1,8   | 7,4             | 13,6   |

Из представленных данных видно, что отходы древесины лиственных пород и солома могут быть использованы для производства топливных гранул. Опытные промышленные испытания в условиях работы цеха топливных гранул ИП «Вуден Хаус» (г. Слуцк) показали, что вовлечение в производство отходов лиственных пород может быть осуществлено за счет повышения температуры на 5–7°C в матрице прессового оборудования. Это обусловлено тем, что в процессе образования гранул происходит размягчение лигнина древесины, находящегося в межклеточном пространстве, и мягкий пиролиз гемицеллюлоз. Благодаря присутствию в такой древесине большего количества гемицеллюлоз по сравнению с хвойными породами [3, 4] при повышенных температурах (в пределах от 123 до 130°C) образуется естественное связующее, которое растекается по поверхности древесных частиц и обеспечивает их адгезионное взаимодействие с приданием получаемой массе необходимой формы и транспортной прочности. В остальном технологический процесс производства топливных гранул не требует изменений.

По мнению специалистов, процесс прессования топливных гранул из соломы в матрице прессового оборудования аналогичен процессу с применением древесных опилок и стружки. Имеются отличия в части подготовки сырья для прессования, что связано с особенностями данного продукта, прежде всего с длиной ее стеблей. Существенным преимуществом соломы является то, что ее влажность, как правило, значительно ниже влажности древесных опилок после распиловки. Особое место при подготовке соломы занимает ее сушка. Этот процесс рекомендуется проводить непосредственно в тюках. При этом можно использовать простые камерные сушилки, аналогичные сушилкам для древесины. Учитывая возможность применения жесткого режима сушки, можно использовать сушилки более простой конструкции без специального оборудования и автоматики. После сушки солома должна пройти стадии резки и дробления. Измельчение соломы на оптимальную фракцию (до 1 мм) требует установки специального оборудования – со-

ломорезок. В связи с тем, что уборка соломы осуществляется механизированным способом, в тюкованной соломе присутствуют частицы почвы. В процессе образования гранул этот абразив может оказать негативное влияние на рабочий инструмент прессы. Устранить недостаток можно путем центрифугирования сырья. В целом организация процесса производства топливных гранул и его оснащение средствами механизации зависит от конкретных условий и возможностей производителя.

Следует отметить, что условия сжигания гранул необходимо адаптировать к конкретному виду сырья, поскольку для древесных и соломенных гранул они будут различаться.

**Заключение.** На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что альтернативой древесине хвойных пород, используемой для получения топливных гранул высокого качества, может выступать малоценная древесина мягколиственных пород, широко произрастающая на территории Республики Беларусь, а также твердые отходы переработки сельскохозяйственной продукции. Данные виды сырья, обладающие сравнительно небольшой исходной влажностью, обеспечивают высокую теплоту сгорания (от 15,0 до 20,6 МДж/кг) и достаточный уровень зольности (0,3–8,7%).

### Литература

1. Целевая Программа обеспечения в Республике не менее 25% объема производства электрической и тепловой энергии за счет использования местных видов топлива и альтернативных источников энергии на период до 2012 года: постановление Совета Министров Респ. Беларусь от 30.12.2004 г., № 1680 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pravo.kulichki.com>. – Дата доступа: 20.04.2009.
2. Государственная комплексная программа модернизации основных производственных фондов Белорусской энергетической системы, энергосбережения и увеличения доли использования в Республике собственных топливно-энергетических ресурсов в 2006–2010 годах: Указ Президента Респ. Беларусь от 25.08.2005 г., № 399 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pravo.kulichki.com>. – Дата доступа: 20.04.2009.
3. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
4. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная пром-сть, 1978. – 368 с.

В. В. Горжанов, мл. науч. сотрудник;  
В. И. Темрук, ген. директор ПУП «Бумажная фабрика» Гознака;  
Т. В. Соловьева, профессор

## ПОВЫШЕНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКОЙ КОМБИНИРОВАННЫМИ СОСТАВАМИ

Features of use of the combined structures for superficial sizing in industrial conditions are shown. Influence of parameters of technological process of manufacture of a paper on quantity binding, put in sizing to press is determined: quantities of substance for in to sizing, dryness of a paper cloth up to sizing press and temperatures of glueing structure. It is shown, that application of the combined structures allows to receive a paper for a seal, possessing the improved printed properties: high reproducibility of fine elements and thin shaped figures, low linear deformation of a paper that allows it to compete to the best foreign samples.

**Введение.** В последнее время повышаются требования к качеству печатной продукции, что вызвано большими изменениями в полиграфической промышленности. Увеличиваются скорости плоскочетных машин, а возможность печатать офсетным способом иллюстрации с мелкой растровой сеткой, тонкие штриховые рисунки, а также оттиски как мягких переходных тонов, так и сплошные заливки позволяет сделать этот способ наиболее экономически выгодным по сравнению с другими способами печати. В Беларуси около 80% всей полиграфической продукции производится именно офсетным способом печати.

Для печати на высокоскоростных печатных машинах требуется бумага повышенного качества. Бумага для печати, выпускаемая белорусскими предприятиями, не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ней полиграфистами, которые предпочитают закупать бумагу зарубежных производителей. На сегодняшний день доля импорта бумаги для печати в Республике Беларусь составляет порядка 70% [1]. Основными недостатками бумаги полиграфисты называют пылимость и выщипывание волокон, что повышает количество непроизводительных остановов печатной машины, неудовлетворительную воспроизводимость мелких элементов и тонких штриховых рисунков, большую линейную деформацию бумаги, что увеличивает количество брака при печати многокрасочных изображений.

**Основная часть.** Поскольку все эти недостатки связаны со свойствами поверхности бумаги, то для их устранения нами были проведены работы по разработке комбинированных составов для поверхностной проклейки. В результате были получены композиции составов, при помощи которых можно значительно повысить потребительские свойства бумаги для печати: композиция на основе гидрофильной составляющей – крахмала и гидрофобной составляющей – дисперсии синтетического гидрофобного полимера [2], композиция на основе

крахмала и синтетического полимера, обладающего повышенной пленкообразующей способностью – поливинилового спирта с использованием сшивающего агента – меламина-формальдегидной смолы.

Качество покрытия, получаемое при использовании комбинированных составов, и зависящие от него свойства бумаги во многом определяются количеством нанесенного состава на поверхность бумаги в клеильном прессе, которое характеризуется показателем привеса связующего. Этот показатель определяет и эффективность самих составов – повышается равномерность и сплошность покрытия, что положительно скажется на печатных свойствах бумаги. Поэтому на первом этапе были проведены работы по определению основных технологических факторов, с помощью которых возможно регулирование количества наносимого на поверхность бумаги связующего: температура проклеивающего состава, сухость бумажного полотна до клеильного прессы и количество гидрофобизирующих веществ, вводимых для массовой проклейки бумаги.

Регулирование этих факторов позволяет добиться максимальной эффективности от использования заявленных композиций составов.

Поскольку данные процессы сложно имитировать в лабораторных условиях, исследования проводились на производственном унитарном предприятии «Бумажная фабрика» Департамента государственных знаков Министерства финансов Республики Беларусь.

На рис. 1 представлены данные по зависимости количества нанесенного на поверхность бумаги состава от его температуры. При помощи температуры можно регулировать реологические характеристики проклеивающих составов, которые определяют характер нанесения и качество покрытия. Применяемые нами составы обладают схожими реологическими характеристиками – псевдопластическим режимом течения и динамической вязкостью в диапазоне 0,1–0,9 Па · с [3].

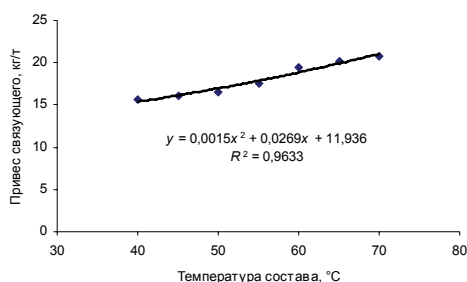


Рис. 1. Зависимость количества наносимого в клеильном прессе состава для поверхностной проклейки от его температуры

Из рис. 1 видно, что с повышением температуры проклеивающего состава растет и количество нанесенного связующего с 15,2 кг/т при 40°C до 20,7 кг/т при 70°C.

На рис. 2 приведена зависимость количества нанесенного связующего от сухости бумажного полотна перед клеильным прессом.

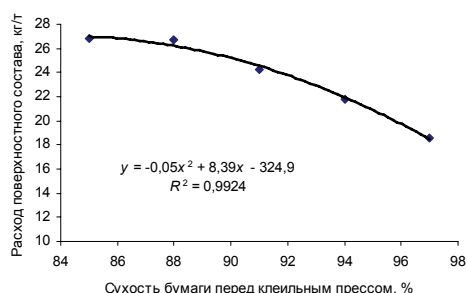


Рис. 2. Зависимость количества наносимого в клеильном прессе состава для поверхностной проклейки от сухости бумаги перед клеильным прессом

Как видно из рис. 2, количество связующего уменьшается с 28,6 до 18,6 кг/т с увеличением сухости бумажного полотна на 12%.

На рис. 3 представлена зависимость количества нанесенного связующего в клеильном прессе от проклейки в массе.

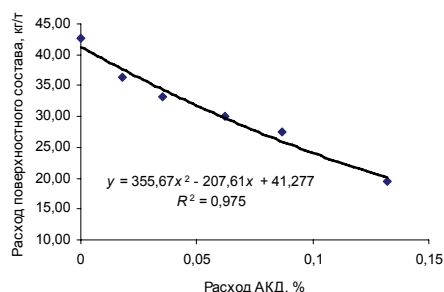


Рис. 3. Зависимость впитывания состава для поверхностной проклейки от проклейки в массе

Из рис. 3 видно, что увеличение количества гидрофобизирующих веществ, вводимых в массу, вызывает снижение количества нанесенного связующего в клеильном прессе. Сравнивая все три

фактора, можно заметить, что данный фактор оказывает наиболее существенное влияние на количество нанесенного связующего. Так, если регулированием температуры состава для поверхностной проклейки и сухости бумажного полотна до клеильного пресса можно увеличить привес связующего в среднем в 1,3 раза, то при снижении количества вещества для массовой проклейки – практически в 2 раза.

На втором этапе исследований были определены значения каждого из факторов, при которых достигается наибольший привес состава и высокие значения показателей качества бумаги. В результате было установлено следующее сочетание найденных параметров процесса, позволяющих повысить количество нанесенного связующего в клеильном прессе: температура проклеивающего состава – 60°C, сухость бумажного полотна до клеильного пресса – 94%, расход проклеивающих веществ в массу – 0,03%.

Найденные значения были использованы для получения бумаги с поверхностной проклейкой комбинированными составами. Для сравнения в качестве контрольного варианта нами был взят стандартный режим изготовления бумаги на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака с использованием состава на основе окисленного крахмала и добавки Poligrafix 2500, улучшающей печатные свойства бумаги и представляющей собой дисперсию акрилолестирольного сополимера. Для сравнительной оценки печатных свойств бумаги в качестве дополнительного контрольного варианта нами была принята бумага российского производства (Санкт-Петербург) массой 80 г/м<sup>2</sup>, к которой из-за специфики ее применения предъявляются повышенные требования по печатным свойствам.

В результате промышленных испытаний была получена бумага, обладающая печатными свойствами, представленными в таблице. Оттиски для определения печатных свойств были выполнены способом плоской офсетной печати на пробопечатном устройстве «Korex». Печать проводилась после процесса акклиматизации нарезанных на формат 40×45 см образцов бумаги. Вывод фотоформы оригинал-макета в виде цветоделенных зеркальных диапозитивов осуществляли на фотонаборном автомате «Hercules Pro» с разрешением вывода 2400×2400 dpi, линиатурой 150 dpi, форма растровой точки – круглая.

Как видно из таблицы, бумага, проклеенная с поверхности разработанными составами, обладает требуемой впитываемостью при одностороннем смачивании, линейной деформацией и более высокими показателями гладкости и стойкости поверхности к выщипыванию по сравнению со стандартным режимом изготовления бумаги. Это позволяет значительно повысить оптическую плотность оттиска и улучшить такие показатели бумаги, как разрешающая и выделяющая способности, а также воспроизведение шрифтов.

Печатные свойства бумаги с поверхностной проклейкой

| Показатель качества бумаги                                                  |         | Варианты состава для поверхностной проклейки |                    |                          | Бумага<br>россий-<br>ского<br>произ-<br>водства |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|-----|
|                                                                             |         | Крахмал +<br>+ Poligrafix 2500               | Крахмал +<br>+ АКД | Крахмал +<br>+ ПВС + МФС |                                                 |     |
| Впитываемость при одностороннем смачива-<br>нии (Кобб 30), г/м <sup>2</sup> |         | 22                                           | 16                 | 18                       | 9                                               |     |
| Гладкость, с                                                                |         | 43/23                                        | 47/32              | 55/50                    | 20/44                                           |     |
| Линейная деформация, %                                                      |         | 2,6                                          | 2,3                | 2,4                      | 2,2                                             |     |
| Стойкость поверхности к выщипыванию по<br>Деннисону, № теста                |         | 16/18                                        | 20/23              | 20/23                    | 20/23                                           |     |
| Оптическая плотность на плашке (max), Б                                     |         | 0,94                                         | 1,48               | 1,45                     | 1,12                                            |     |
| Разрешающая способность, мкм                                                |         | 56                                           | 53                 | 53                       | 55                                              |     |
| Выделяющая<br>способность, мкм                                              | Негатив | 40                                           | 30                 | 30                       | 40                                              |     |
|                                                                             | Позитив | 30                                           | 10                 | 10                       | 30                                              |     |
| Воспроиз-<br>ведение<br>шрифта, пт                                          | Негатив | Arial                                        | 1,6                | 1,4                      | 1,2                                             | 1,4 |
|                                                                             |         | Times                                        | 1,7                | 1,7                      | 1,6                                             | 1,8 |
|                                                                             |         | Script                                       | 3,0                | 1,9                      | 2,5                                             | 2,5 |
|                                                                             | Позитив | Arial                                        | 1,1                | 0,9                      | 0,9                                             | 0,9 |
|                                                                             |         | Times                                        | 1,1                | 0,9                      | 0,9                                             | 0,8 |
|                                                                             |         | Script                                       | 1,9                | 1,7                      | 1,5                                             | 1,4 |

Также видно, что бумага, изготовленная с применением комбинированных составов, не уступает бумаге российского производства, а по ряду показателей и превосходит ее. В частности, она имеет более высокую гладкость поверхности и оптическую плотность оттиска и, как следствие, улучшенную разрешающую и выделяющую способности, а также воспроизведение шрифтов, что характеризует воспроизводимость мелких элементов и тонких штриховых рисунков. По показателям стойкости поверхности к выщипыванию и линейной деформации эти бумаги сопоставимы.

Следует отметить, что бумага российского производства имеет низкую впитываемость при одностороннем смачивании – не более 30 г/м<sup>2</sup> (согласно ГОСТ 9094 «Бумага для печати офсетная»).

**Заключение.** Исследована взаимосвязь количества составов для поверхностной проклейки и основных регулируемых технологических факторов, позволяющих повысить содержание связующего в поверхностном слое и тем самым улучшить качество покрытия

и связанные с ним печатные свойства бумаги. Применение разработанных составов позволяет получать бумагу для печати, способную конкурировать с лучшим российским аналогом.

### Литература

1. Бойко, А. П. В ожидании Шкловской бумаги / А. П. Бойко // Экономическая газета. – 2008. – № 3. – С. 3.
2. Состав для поверхностной проклейки бумаги для печати: пат. 10650 Респ. Беларусь, МПК D 21 Н 17/00 / В. В. Горжанов, Т. В. Соловьева, В. И. Темрук, Т. П. Шкирандо, И. А. Хмызов, Т. А. Снопкова; заявитель УП «Бумажная фабрика» Гознака. – № а 20050885; заявл. 12.09.2005; опубл. 21.02.2008 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуаль. собственности. – 2008. – № 3. – С. 117.
3. Горжанов, В. В. Исследование реологических свойств ферментированных крахмалов, предназначенных для поверхностной проклейки бумаги для печати / В. В. Горжанов, В. И. Темрук, Т. А. Снопкова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 243–247.

А. А. Пенкин, ассистент; В. И. Темрук, ген. директор ПУП «Бумажная фабрика» Гознака;  
Т. В. Соловьева, профессор

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МРАМОРНОГО КАЛЬЦИТА В ТЕХНОЛОГИИ СПЕЦИАЛЬНЫХ ВИДОВ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

The industrial way of modifying of calcium carbonate filler based on marble with solution of cationic starch is developed for special kinds of printing paper. The developed plant for preparation of modified filler consists of tank for preparation of filler suspension, two serially working tanks for modifying filler with gate agitators and frequency regulators, and also account tank of solution of cationic starch, pumps, system of pipelines and gates. Preparation and storage of a solution of cationic starch is carried out on equipment already used at the enterprise. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability. It allows recommending modified filler to introduction in industrial production of special kinds of printing paper.

**Введение.** Использование наполнителей в технологии специальных видов бумаги для печати, к которым относится бумага для печати документов, в первую очередь, связано с необходимостью придания ей высоких оптических и печатных свойств – белизны, непрозрачности, красковосприимчивости, оптической плотности оттиска и др. При этом степень положительного влияния наполнителей на оптические и печатные свойства бумаги в значительной степени определяется их качеством, в частности показателями белизны и химической чистоты. Одним из наиболее распространенных высококачественных наполнителей бумаги для печати в настоящее время является мраморный кальцит, белизна которого достигает 97%, а содержание основного продукта  $\text{CaCO}_3$  – 99%.

Применение наполнителей, в том числе и мраморного кальцита, связано с их неполным удержанием (до 90%) в композиции бумаги и известным ухудшением показателей ее механической прочности. Для устранения этих недостатков в мировой практике используется модифицирование наполнителей.

Способ модифицирования наполнителя, описанный в работе [1], предусматривает совместную заварку нативного кукурузного или картофельного крахмала с суспензией карбонатного наполнителя при их соотношении 1 : 1 при температуре 95°C в течение 30 мин, последующее введение в нее раствора сульфата аммония, фильтрование, промывку частиц модифицированного наполнителя и приготовление его водной суспензии требуемой концентрации. Применение карбонатного наполнителя, модифицированного таким методом, обеспечивает повышение его удержания в бумаге и увеличение ее прочности. Существенным недостатком этого способа является его сложность, выраженная в многостадийности процесса модифицирования, а также повышенный расход энергии, обусловленный нагревом наполнителя, присутствующего в исходной суспензии в коли-

честве не менее 45%, при совместной заварке с крахмалом.

Метод модифицирования наполнителя, описанный в [2], частично устраняет эти недостатки. Он включает обработку суспензии каолина предварительно заваренными нативными кукурузным либо картофельным крахмалами с расходом 2,5–10,0% от а. с. каолина при общем содержании сухих веществ в суспензии 30–60%, высушивание полученной суспензии под вакуумом, измельчение модифицированного наполнителя путем механического размола и приготовление его водной суспензии требуемой концентрации. Модифицирование наполнителя приводит к увеличению его удержания в бумаге с 51 до 70% (при расходе наполнителя 20% от а. с. в.) без снижения ее прочности. Недостатком этого способа является повышенный расход энергии, связанный с высушиванием суспензии наполнителя и его механическим размолом.

Способ изготовления бумаги для печати в нейтральной среде, описанный в работе [3], предусматривает использование модифицированного природного карбонатного наполнителя, полученного в присутствии карбоксиметилцеллюлозы при перемешивании в водной среде с добавлением смеси сульфата и хлорида натрия при их соотношении соответственно от 1 : 1 до 1 : 3 и расходе смеси 2,8–3,0% от массы карбоксиметилцеллюлозы. Применение модифицированного наполнителя способствует повышению стойкости поверхности бумаги к выщипыванию с 1,5 до 2,0 м/с и разрывной длины с 4450 до 5620 м. Однако использование таких сильных электролитов, как сульфат и хлорид натрия, сопровождается накоплением их ионов в оборотной воде и возрастанием удельной электропроводности бумажной массы. В результате этого возможно резкое снижение эффективности действия функциональных химических добавок, входящих в композицию бумажной массы, что потребует увеличения их расхода, а также усилит износ металлических поверхностей оборудования, вызванный их коррозией.



Таким образом, известные в настоящее время технологические решения по модифицированию наполнителей в промышленных условиях, на наш взгляд, являются недостаточно эффективными. Это и предопределило необходимость проведения исследований по разработке новой технологии применения модифицированного наполнителя в виде мраморного кальцита в промышленном производстве бумаги для печати.

**Основная часть.** Цель работы – научное обоснование и разработка технологии использования модифицированного мраморного кальцита в композиции специальных видов бумаги для печати.

При разработке технологии применения модифицированного мраморного кальцита рассматривалось два основных возможных способа его модифицирования. Первый из них основан на формировании на поверхности частиц наполнителя сплошной пленки модификатора. Механизм увеличения прочности бумаги в этом случае объясняется возникновением дополнительных сил связи в зоне контакта модифицированного наполнителя и целлюлозного волокна. Несмотря на высокую эффективность этого метода в отношении увеличения механической прочности бумаги, покрытие частиц наполнителя сплошной пленкой модификатора может привести к существенному ухудшению его оптических свойств, например белизны. Этим объясняется малая пригодность данного способа для модифицирования высококачественных карбонатных наполнителей, в частности мраморного кальцита. Более приемлемым, на наш взгляд, является второй метод модифицирования наполнителей, называемый предварительной флокуляцией, который основан на дискретном распределении модификатора на поверхности частиц наполнителя. Механизм повышения прочности бумаги в этом случае сводится к уменьшению блокирующего действия наполнителя относительно поверхности целлюлозных волокон, в результате снижения его кроющей способности.

Достоинства первого способа модифицирования наполнителя обеспечиваются использованием веществ, обладающих сильным сродством к целлюлозным волокнам – полисахаридов. Преимущества второго метода модифицирования наполнителя создаются за счет применения веществ, вызывающих флокуляцию суспензии наполнителя – катионных флокулянтов. Логично предположить, что использование катионных флокулянтов на основе полисахаридов позволит объединить достоинства обоих рассмотренных выше способов модифицирования. Поэтому в качестве модификатора мраморного кальцита использована нетоксичная, широко распространенная в бумажном производстве, благодаря высокой флокулирующей и связующей способ-

ности, многофункциональная добавка – катионный крахмал.

Разработка технологии осуществлялась с учетом ряда требований, предъявляемых к модифицированию наполнителей способом предварительной флокуляции:

- 1) размер флокулированных частиц наполнителя должен быть легко регулируемым;
- 2) флокуляция частиц не должна приводить к ухудшению оптических свойств бумаги;
- 3) образовавшиеся флокулы должны быть устойчивыми к напряжениям сдвига в технологических потоках бумажного производства.

Первое требование выполнено нами за счет регулирования интенсивности перемешивания суспензии наполнителя при модифицировании.

Второе требование реализовано нами благодаря использованию модифицированного наполнителя с наименьшим радиусом частиц в пределах 8–18 мкм, который не будет вызывать ухудшения оптических свойств бумаги (в первую очередь показателя непрозрачности).

Третье требование выполнено нами в результате определения необходимого места введения модифицированных наполнителей в бумажную массу в технологической схеме производства бумаги.

В результате проведенных исследований на бумагоделательной машине № 2 ПУП «Бумажная фабрика» Гознака была впервые смонтирована промышленная установка для приготовления составов для наполнения бумаги, в основу которой положен разработанный способ модифицирования мраморного кальцита. Технологическая схема установки представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, разработанная установка состоит из емкости для приготовления суспензии наполнителя 1, двух поочередно работающих емкостей для модифицирования наполнителя 4 с перемешивающими устройствами рамного типа и частотными регуляторами, а также расходной емкости катионного крахмала 8, съемных сит 3, насосов 2, 6, 9, системы трубопроводов и вентилях. При этом приготовление и хранение раствора катионного крахмала осуществляется на уже используемом на предприятии оборудовании (5, 6, 7).

Необходимость использования перемешивающего устройства рамного типа обусловлена тем, что оно оказывает наименьшие сдвиговые напряжения на частицы модифицированного наполнителя. Благодаря этому модифицированные наполнители обладают равномерным гранулометрическим составом и невысокой полидисперсностью. Привод с частотным регулятором позволяет регулировать частоту вращения перемешивающего устройства и, следовательно, гидродинамические условия модифицирования наполнителей. Этим обеспечивается возможность регулирования размера частиц модифицированных наполнителей.

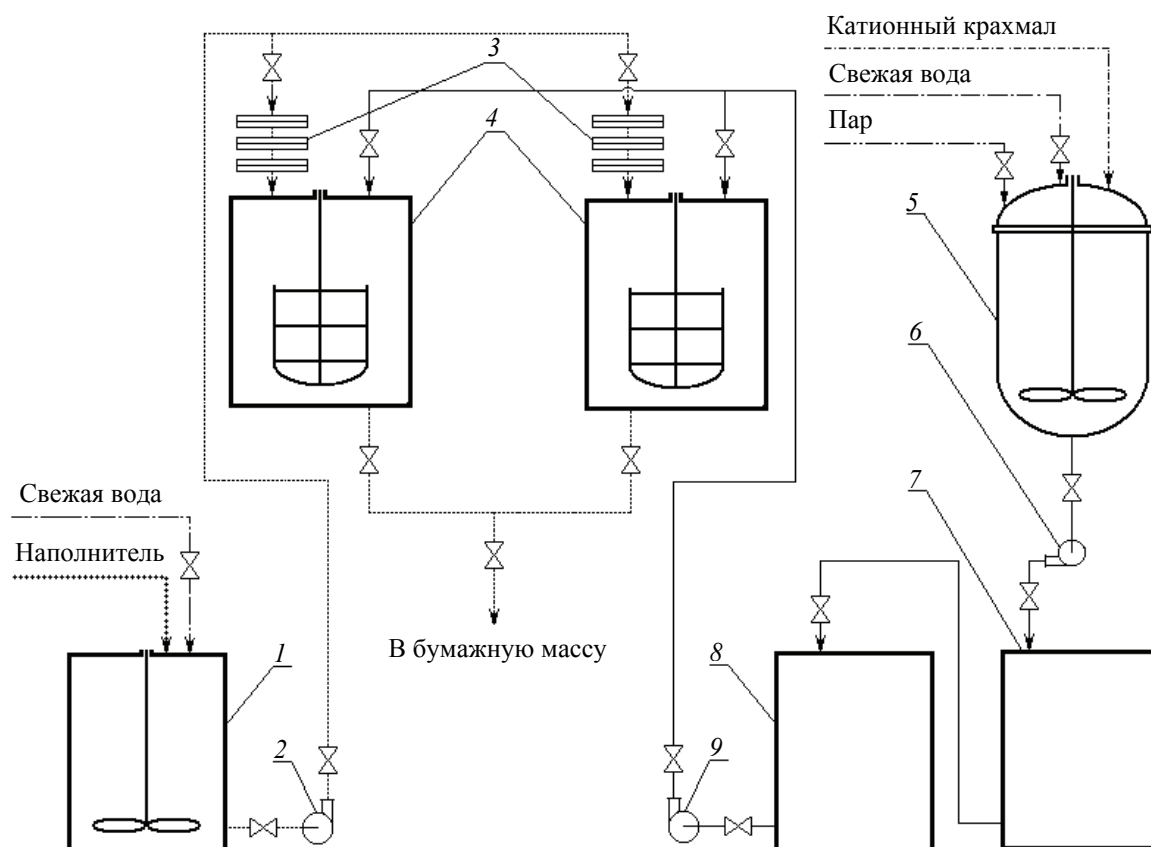


Рис. 1. Технологическая схема приготовления составов для наполнения бумаги на основе мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом:

- 1 – емкость для приготовления суспензии наполнителя; 2, 6, 9 – насосы;  
 3 – съемное сито; 4 – емкость для модифицирования наполнителя;  
 5 – реактор приготовления катионного крахмала;  
 7 – промежуточная емкость катионного крахмала;  
 8 – расходная емкость катионного крахмала

Разработанная технология модифицирования мраморного кальцита катионным крахмалом может быть успешно применена и на уже существующих установках приготовления составов для наполнения бумаги путем адаптации их технологической схемы под условия модифицирования наполнителей. Для этого необходимо оборудовать приводы перемешивающих устройств расходных баков наполнителя частотными регуляторами и установить насос подачи катионного крахмала для модифицирования наполнителей.

Целесообразность достижения максимального положительного эффекта от использования модифицированного мраморного кальцита в композиции бумаги для печати предопределила необходимость разработки технологии их применения, заключающуюся в определении условий и места введения модифицированного наполнителя в бумажную массу в технологической схеме производства бумаги.

В результате выполненных исследований было установлено, что модифицированный мраморный кальцит желательно добавлять в бумажную массу, согласно рис. 2, а не в гидро-

разбиватель, как в случае использования немодифицированного наполнителя.

Как видно из рис. 2, модифицированный мраморный кальцит в композицию бумаги для печати следует вводить в бумажную массу после прохождения ею конических очистителей перед точкой дозирования второго компонента двойной системы удержания – анионного полиакриламида. Это обеспечивает стабильность требуемого гранулометрического состава модифицированного наполнителя. Дозирование модифицированного наполнителя в бумажную массу после конических очистителей, а не в гидроразбиватель, также способствует увеличению срока службы гарнитуры размалывающего оборудования.

Опытно-промышленная апробация разработанной технологии применения модифицированного мраморного кальцита в композиции бумаги для печати проведена в производственных условиях на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси. Расход катионного крахмала марки «Hi-Cat C 323 A» при модифицировании мраморного кальцита составил 1%. Результаты выполненных испытаний представлены в таблице.

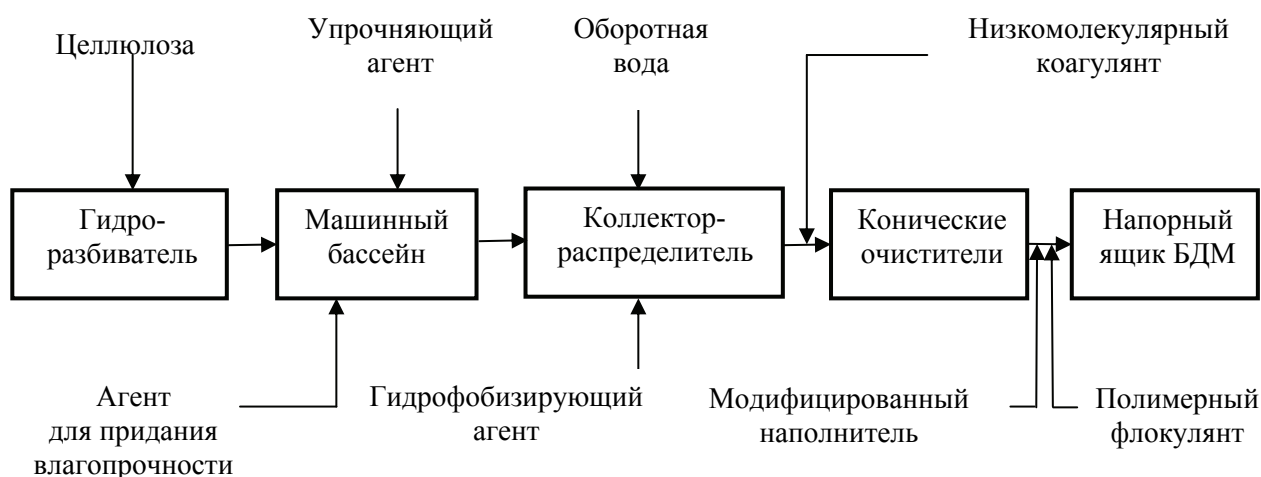


Рис. 2. Блок-схема использования химических вспомогательных веществ и модифицированного катионным крахмалом мраморного кальцита

Таблица

Свойства опытно-промышленных образцов бумаги для печати

| Показатель бумаги               |                  |         |          | Вид наполнителя            |                          |
|---------------------------------|------------------|---------|----------|----------------------------|--------------------------|
|                                 |                  |         |          | немодифицированный кальцит | модифицированный кальцит |
| Белизна, %                      |                  |         |          | 80,5                       | 84,5                     |
| Координаты цвета                |                  |         | <i>L</i> | 95,28                      | 96,34                    |
|                                 |                  |         | <i>a</i> | 1,78                       | 1,10                     |
|                                 |                  |         | <i>b</i> | 5,01                       | 3,76                     |
| 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     | Гарнитура шрифта | Позитив | Arial    | 1,1                        | 0,8                      |
|                                 |                  |         | Times    | 1,3                        | 0,9                      |
|                                 |                  |         | Script   | 1,7                        | 1,2                      |
|                                 |                  | Негатив | Arial    | 1,3                        | 1,0                      |
|                                 |                  |         | Times    | 1,5                        | 1,1                      |
|                                 |                  |         | Script   | 1,8                        | 1,3                      |
| Сопротивление излому, ч. д. п.  |                  |         |          | 149                        | 264                      |
| Разрывная длина, км             |                  |         |          | 6,7                        | 6,9                      |
| Гладкость, с                    |                  |         |          | 50                         | 67                       |
| Зольность, %                    |                  |         |          | 6,2                        | 9,7                      |
| Степень удержания, %            |                  |         |          | 55,6                       | 87,7                     |

Как видно из таблицы, использование модифицированного мраморного кальцита привело к повышению белизны бумаги с 80,5 до 84,5%, что можно объяснить увеличением зольности бумаги с 6,2 до 9,7% за счет более высокого удержания модифицированного наполнителя в структуре бумажного листа. Поскольку специальная бумага для печати не может содержать в своей композиции оптических отбеливающих веществ, такое существенное повышение ее белизны благодаря модифицированному наполнителю имеет высокую значимость.

Увеличение удержания наполнителя в результате его модифицирования катионным крахмалом с 55,6 до 87,7% (на 32,1%) объясня-

ется как усиленным электростатическим взаимодействием частиц модифицированного наполнителя с целлюлозными волокнами, так и увеличенным размером его частиц [4].

Применение модифицированного мраморного кальцита способствовало уменьшению координат цвета бумаги *a* с 1,78 до 1,10 и *b* с 5,01 до 3,76, благодаря чему ее цвет перешел в более предпочтительную для зрительного восприятия синюю область, а повышение координаты цвета *L* с 95,28 до 96,34 вызвало увеличение яркости такого цвета.

Рост оптической плотности оттиска с 1,27 до 1,43 Б, наблюдаемый при использовании модифицированного мраморного кальцита, обеспечивает повышение контраста печати и,

таким образом, облегчает зрительное восприятие текста, рисунков и других элементов печатного оттиска.

Установлено, что модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом привело к уменьшению показателей разрешающей способности бумаги с 58 до 51 мкм, выделяющей способности в негативе с 27 до 20 мкм и воспроизведения шрифтов на 0,3–0,5 пт, как в негативе, так и в позитиве. Благодаря этому появляется возможность более детального и четкого воспроизведения ею печатного рисунка или микротекста, что особенно важно для специальной бумаги для печати. Улучшение показателей оптической плотности оттиска, разрешающей и выделяющей способности, воспроизведения шрифтов можно объяснить увеличением гладкости бумаги с 50 до 67 с, свидетельствующем об улучшении микрогеометрии ее поверхности.

Из таблицы видно, что модифицирование мраморного кальцита способствует значительному повышению показателя сопротивления излому – с 149 до 264 ч. д. п. Это можно объяснить тем, что частицы модифицированного наполнителя находятся в агломерированной форме, которая в меньшей степени блокирует активную поверхность целлюлозных волокон и снижает их перетирающее действие на целлюлозные волокна при многократных двойных перегибах.

**Заключение.** Опытные-промышленные испытания технологии применения модифицированного наполнителя в композиции специальной бумаги для печати, проведенные на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси, пока-

зали повышение белизны бумаги с 80,5 до 84,5%, увеличение оптической плотности оттиска с 1,27 до 1,43 Б, повышение гладкости бумаги с 50 до 67 с и улучшение показателей разрешающей способности бумаги с 58 до 51 мкм, выделяющей способности в негативе с 27 до 20 мкм и воспроизведения шрифтов на 0,3–0,5 пт, как в негативе, так и в позитиве. Модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом привело к увеличению степени удержания наполнителя с 55,6 до 87,7% и зольности бумаги с 6,2 до 9,7% при одновременном повышении показателя сопротивления излому с 149 до 264 ч. д. п.

### Литература

1. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler / Y. Zhao [et al.] // TAPPI Journal. – 2005. – Vol. 4, № 2. – P. 3–7.
2. Improvement of paper strength with starch modified clay / Z. Yan [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 97. – P. 44–50.
3. Тюрин, Е. Т. Вспомогательные химические вещества в композиции офсетной бумаги / Е. Т. Тюрин, Д. У. Товстошкурова, Т. И. Ермакова // Проблемы развития российской целлюлозно-бумажной промышленности: сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Черноголовка, 25–28 нояб. 2003 г. – Черноголовка, 2003. – С. 125–128.
4. Опытные-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.

А. А. Пенкин, ассистент

**ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОННЫМ КРАХМАЛОМ,  
В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ**

Modification of calcium carbonate filler based on marble and chalk with solutions of cationic starches with degree of substitution 0,035–0,047 mol/mol and weight-average molar mass 615 690–1 089 400 g/mol was carried out. Particle size distribution of modified fillers estimated by using the sedimentation method as well as electrokinetic properties ( $\zeta$ -potential) of fillers strength and printing properties of paper has been investigated. A key finding of this research is that the filler modification allow to increasing its particle size and  $\zeta$ -potential. This opportunity positively affect on filler retention strength and printing properties of paper incorporated therein. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability.

**Введение.** В настоящее время общий объем производства бумаги и картона превысил 370 млн. т, 42% из которых – бумага для печати. Ежегодный прирост потребления бумаги и картона в мире составляет 2,2% в год, при этом наиболее быстрыми темпами растет потребление бумаги для печати [1].

Одним из современных направлений развития технологии бумаги для печати является непрерывное увеличение в ее композиции доли минеральных наполнителей [2–4]. Так, за последние 20 лет среднее содержание наполнителей в бумаге возросло с 5,2 до 7,1% [3], т. е. в 1,4 раза. Это обусловлено двумя основными причинами: улучшением комплекса печатных, оптических и других свойств бумаги при использовании наполнителей и заменой части дорогостоящего целлюлозного волокна на более дешевое минеральное вещество.

Наибольшее распространение в производстве бумаги для печати получили карбонатные наполнители, на долю которых приходится 57% от общего объема наполнителей, применяемых в мировой бумажной промышленности.

Предприятия, выпускающие печатные виды бумаги, за рубежом используют, как правило, карбонатный наполнитель в виде мрамора, называемый мраморным кальцитом, который отличается высокой белизной (до 97%) и химической чистотой. В то же время предприятия Республики Беларусь в композиции бумаги для печати применяют карбонатный наполнитель в виде мела, обладающего низкими оптическими свойствами. Этим в значительной степени определяется недостаточно высокий уровень печатных свойств отечественной бумаги. Поэтому в качестве одного из объектов исследований был выбран мраморный кальцит, а традиционно применяемый мел использован для сравнения.

Для уменьшения негативного влияния наполнителей на показатели механической прочности, повышения его удержания и увеличения положительного действия на печатные свойства в мировой практике применяется ряд способов модифицирования наполнителя различными

полимерными веществами. Одним из наиболее перспективных модификаторов карбонатных наполнителей является нетоксичная, многофункциональная добавка – катионный крахмал, получающий все более широкое распространение в бумажной промышленности. Модифицирование карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их использование в технологии бумаги для печати по имеющейся в нашем распоряжении информации ранее не изучалось. Оно будет иметь свои специфические особенности, обусловленные видом наполнителя и нейтральной средой бумажной массы.

**Основная часть.** Цель работы – повышение физико-механических и печатных свойств бумаги и увеличение удержания в ее композиции карбонатных наполнителей в виде мела и мраморного кальцита, модифицированных катионным крахмалом.

В ходе исследований были применены характерные для бумажной промышленности катионные крахмалы: низкомолекулярный ( $M_w = 615\,690$  г/моль) со степенью замещения 0,035 моль/моль (марки «Hi-Cat C 323 A») и высокомолекулярный ( $M_w = 1\,089\,400$  г/моль) со степенью замещения 0,035 и 0,047 моль/моль (марок «Amylofax PW» и «Amylofax HS» соответственно). При этом значения среднемассовой молекулярной массы  $M_w$  использованных крахмалов были определены с помощью метода гель-хроматографии в НИИ физико-химических проблем БГУ, а данные о степенях замещения взяты из технических характеристик катионных крахмалов.

Модифицирующая обработка карбонатных наполнителей катионным крахмалом была направлена на получение их суспензий с частицами в виде положительно заряженных агрегатов – флоккул. Предполагается, что такие флокулы будут обладать увеличенным удержанием в структуре бумаге и сообщат ей повышенные физико-механические и печатные свойства. О величине заряда и размерах образованных флоккул свидетельствуют результаты проведенных исследований по изучению электрокинетических свойств

и гранулометрических характеристик карбонатных наполнителей до и после их обработки катионным крахмалом.

Исследования электрокинетических свойств карбонатных наполнителей выполнены с использованием установки микроэлектрофореза «Zetaphoremeter IV» (Франция) в ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси. На рис. 1 представлены результаты проведенных исследований.

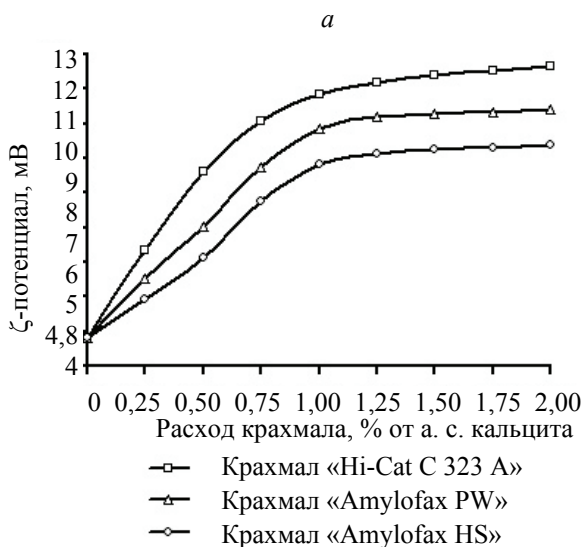
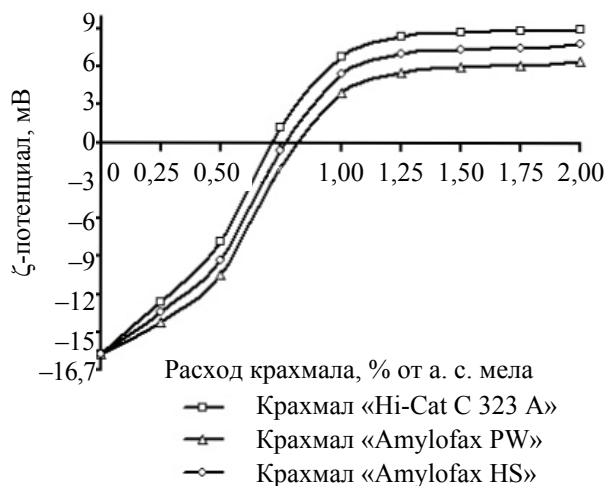


Рис. 1. Изменение  $\zeta$ -потенциала частиц карбонатных наполнителей под действием катионного крахмала: а – мел; б – мраморный кальцит

Из рис. 1 видно, что частицы суспензии мела в исходном состоянии обладают низким отрицательным значением  $\zeta$ -потенциала ( $-16,7$  мВ), а частицы мраморного кальцита имеют невысокий положительный заряд ( $+4,8$  мВ). В то же время нами установлено, что  $\zeta$ -потенциал целлюлозных волокон различных способов производства находится в пределах от  $-8,3$  до  $-5,7$  мВ. Этим

объясняется слабое электростатическое взаимодействие частиц немодифицированных наполнителей с целлюлозными волокнами в бумажной массе.

Анализ хода кривых показывает, что модифицирование суспензии мела катионными крахмалами вызывает перезарядку его частиц с  $-16,7$  до  $+9,0$  мВ, а мраморного кальцита – повышение их положительного  $\zeta$ -потенциала с  $+4,7$  до  $+12,7$  мВ. Это приведет к усилению электростатического взаимодействия положительно заряженных частиц модифицированных наполнителей с отрицательно заряженными целлюлозными волокнами, что благоприятно отразится на их удержании в композиции бумаги и равномерности распределения по ее толщине.

Наиболее интенсивное увеличение  $\zeta$ -потенциала частиц карбонатных наполнителей наблюдается при их обработке низкомолекулярным катионным крахмалом со степенью замещения  $0,035$  моль/моль в интервале расходов  $0$ – $1\%$ . При этом абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала частиц модифицированного мраморного кальцита выше, чем у мела ( $+11,9$  мВ против  $+6,9$  мВ), что позволяет характеризовать его как более предпочтительный по сравнению с мелом.

В работе [5] нами были представлены фотографии суспензий карбонатных наполнителей в исходном и обработанном катионным крахмалом виде, полученные с помощью оптического микроскопа в проходящем свете. Представленные данные свидетельствуют о том, что обработка карбонатных наполнителей катионным крахмалом вызывает агрегацию частиц в их суспензиях, протекаемую в данном случае по механизму флокуляции [6, с. 107].

Для количественной оценки размеров флоккул карбонатных наполнителей, образованных под действием катионного крахмала, на рис. 2 представлены дифференциальные кривые распределения частиц суспензий мела и мраморного кальцита, полученные седиментационным методом. Седиментационный метод позволяет определить не действительные размеры частиц наполнителей, а рассчитать их эквивалентные радиусы: предельный (минимальный) –  $r_{\text{пр}}$ , наивероятнейший, отвечающий максимальному значению функции распределения  $F$ , –  $r_{\text{н}}$  и максимальный –  $r_{\text{м}}$ . При этом кривые имеют непрерывный характер, а промежуточные точки разной формы нанесены на них для возможности сравнения различных катионных крахмалов. Концентрация суспензии исследуемых наполнителей составила  $5\%$ , расход катионных крахмалов –  $1\%$  от а. с. наполнителя. На осях абсцисс – радиус частиц  $r$ , ординат – значение функции распределения  $F$ .

Из рис. 2 видно, что обработка карбонатных наполнителей катионным крахмалом вызывает значительное увеличение гранулометрических



характеристик их суспензий. Так, наивероятнейший радиус частиц  $r_n$  мела увеличивается с 5,1 до 10,3–25,7 мкм (в 2–5 раз), мраморного кальцита – с 5,5 до 9,2–18,7 мкм (в 1,7–3,4 раза) в зависимости от вида используемого катионного крахмала.

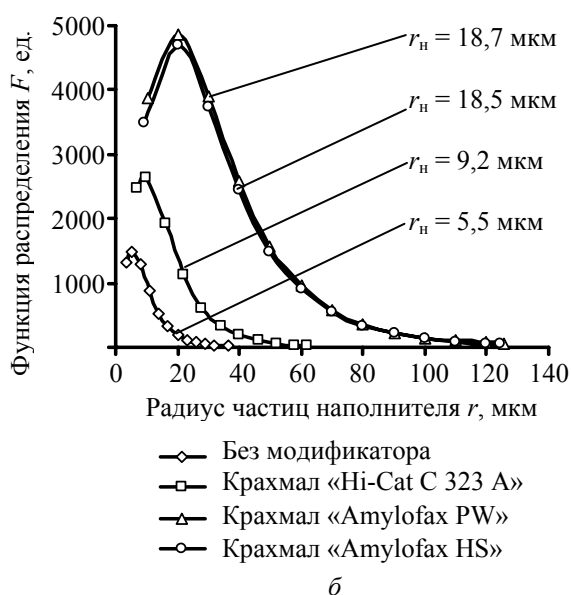
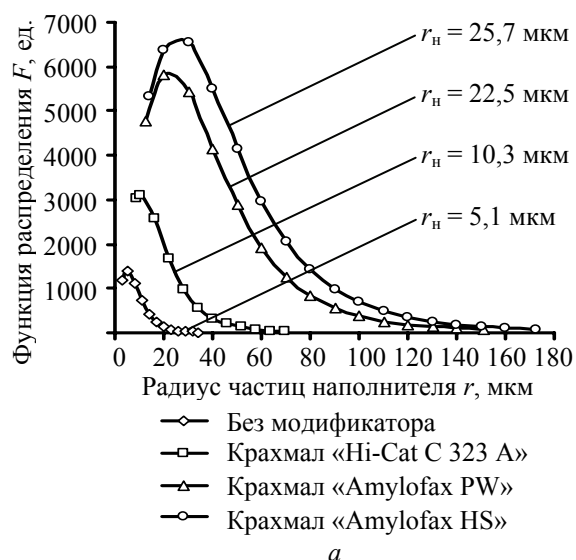


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц карбонатных наполнителей: а – мел; б – мраморный кальцит

Такие укрупненные частицы модифицированных наполнителей, как будет показано ниже, лучше задерживаются в структуре бумажного полотна при его формовании из волокнистой суспензии на сетке бумагоделательной машины, что благоприятно отразится на степени их удержания в бумаге. В то же время флокулированные частицы наполнителей будут в меньшей степени блокировать активную поверхность целлюлозных волокон, участвующую в образовании межволоконных водородных сил связи. Это будет способствовать повышению физико-механических показателей бумаги.

Дальнейшие исследования гранулометрических свойств карбонатных наполнителей показали, что при концентрации их суспензии 5–15% увеличение расхода низкомолекулярного катионного крахмала более 3–4%, а высокомолекулярного более 0,5% вызывает уменьшение размера флоккул наполнителей. При этом расход высокомолекулярного катионного крахмала в интервале 0–0,5% является недостаточным для эффективного повышения  $\zeta$ -потенциала частиц модифицированных наполнителей. В то же время наиболее интенсивное увеличение гранулометрических характеристик мела и мраморного кальцита при использовании низкомолекулярного катионного крахмала наблюдается при расходах до 2%. Увеличение радиуса частиц мела и мраморного кальцита при этом расходе составляет 1,9–2,3 раза, однако уже при расходе катионного крахмала 1% оно достигает 1,7–2,0 раза. Это свидетельствует о том, что низкомолекулярный катионный крахмал проявляет максимальную флокулирующую и перезаряжающую способность при близких расходах (около 1%), которые делают его предпочтительным для модифицирования карбонатных наполнителей при их практическом использовании.

Для полноты характеристики карбонатных наполнителей в исходном и модифицированном катионным крахмалом виде были исследованы их оптические свойства – белизна и координаты цвета. Для этого использован спектрофотометр марки «Колир» (Украина). Координаты цвета наполнителей были определены в рекомендованной Международной комиссией по освещению (Commission Internationale de l'Eclairage) колориметрической системе CIE L a b [7, с. 30]. В этой системе L – яркость (содержание белого), а – содержание красного – зеленого; b – содержание желтого – синего цвета. Для модифицирования мела и мраморного кальцита применен низкомолекулярный катионный крахмал (марки «Hi-Cat C 323 А») с расходом 1%. Оптические свойства карбонатных наполнителей представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Оптические свойства карбонатных наполнителей**

| Вид наполнителя                    | Оптические свойства |                  |        |        |
|------------------------------------|---------------------|------------------|--------|--------|
|                                    | Белизна, %          | Координаты цвета |        |        |
|                                    |                     | L                | a      | b      |
| Мел                                | 80,05               | 94,04            | 1,5980 | 4,5870 |
| Модифицированный мел               | 79,64               | 93,55            | 1,6945 | 4,7975 |
| Мраморный кальцит                  | 94,56               | 98,29            | 0,3788 | 0,7400 |
| Модифицированный мраморный кальцит | 93,12               | 96,79            | 0,5456 | 0,9451 |

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что модифицирование мела и мраморного кальцита



сопровождается незначительным уменьшением их белизны и яркости на 0,4–1,4% и увеличением координат цвета  $a$  и  $b$  на 0,1–0,2. Это не оказывает негативного влияния на оптические свойства бумаги, изготовленной с их использованием. При этом модифицированный мраморный кальцит обладает более высокой белизной (на 13,5%), яркостью (на 3,2) и более низкими значениями координат цвета  $a$  и  $b$  (на 1,15 и 3,85 соответственно).

Опытно-промышленные испытания по модифицированию карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их применению проведены на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси применительно к бумаге для печати массой  $(80 \pm 3)$  г/м<sup>2</sup>. Расход катионного крахмала марки «Hi-Cat C 323 А» составил 1%. Результаты выполненных испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Свойства опытно-промышленных образцов бумаги для печати**

| Вид наполнителя                    | Показатель бумаги |                                |              |                      |
|------------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------|----------------------|
|                                    | Белизна, %        | Сопротивление излому, ч. д. п. | Зольность, % | Степень удержания, % |
| Мел                                | 80,8              | 287                            | 7,4          | 69,7                 |
| Модифицированный мел               | 81,7              | 321                            | 8,6          | 82,3                 |
| Мраморный кальцит                  | 80,5              | 149                            | 6,2          | 55,6                 |
| Модифицированный мраморный кальцит | 84,5              | 264                            | 9,7          | 87,7                 |

**Заключение.** Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что применение карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для

печати способствует повышению ее оптических и физико-механических свойств при одновременном увеличении степени удержания наполнителя и зольности бумаги.

Это позволяет рекомендовать модифицирование карбонатных наполнителей катионным крахмалом к внедрению в промышленное производство бумаги для печати.

### Литература

1. Махотина, Л. Г. Современные тенденции в технологии бумаги для печати / Л. Г. Махотина // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2008. – № 3. – С. 52–55.
2. Brouwer, P. H. Paper performance and the increased use of fillers and pigments / P. H. Brouwer // Paper Technology. – 2003. – Vol. 44, № 9. – P. 27–40.
3. Fullstoffkaoline im wandel der papierherstellung / M. Lex [et al.] // Wochenblatt fur Papierfabrikation. – 2003. – Vol. 131, № 5. – P. 233–237.
4. Total starch concept for coated paper / P. H. Brouwer [et al.] // Wochenblatt fur Papierfabrikation. – 2002. – Vol. 130, № 16. – P. 1041–1051.
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. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Большая российская энциклопедия, 1988–1998. – Т. 5 / Н. Зефирова (гл. ред.) [и др.]. – 1998. – 783 с.
7. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов (гл. ред.) [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002–2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / М. Остреров [и др.]. – 2006. – 499 с.

А. В. Костюкевич, аспирант; П. А. Чубис, аспирант; Н. В. Черная, профессор;  
Н. В. Жолнерович, ст. преподаватель; А. А. Драпеза, магистрант

### ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

The given work is devoted to studying of the influence of auxiliary chemical additives on the properties of polygraphic kinds of paper. Two systems of auxiliary chemical additives, differing on his structure and the mechanism of action, are considered in this work. The newest methods of the researches have been applied during the studying of the influence of chemicals on the properties of polygraphic kinds of paper. It was established, that the effect of application of the different binary systems of auxiliary additives is directly depends on the composite structure of a paper suspension. Only at use in a composition less than 20% waste paper fibers system КРАА + bentonite can leads to increase of polygraphic paper samples quality parameters.

**Введение.** В процессе формования бумажного полотна на сеточном столе бумагоделательной машины (БДМ) из волокнистой суспензии необходимо максимально удалить дисперсионную среду, роль которой выполняет вода. Этому способствует процесс флокулообразования, который наряду с перераспределением волокна вызывает выделение воды иммобилизированной первоначальной структурой волокнистой суспензии [1]. Таким образом, флокулообразование способствует удалению из волокнистой суспензии как свободной воды, так и воды, адсорбированной на волокне при помощи водородных связей, что приводит к значительному ускорению процесса обезвоживания [2]. Однако количество волокна в самих флокулах и в выделившейся в момент их образования свободной воде существенно отличается. Данный эффект зачастую является причиной получения бумаги с неоднородным просветом и неудовлетворительными печатными свойствами. Поэтому необходимо осуществлять регулирование как степени флокуляции, так и однородности флокул по размерам [1].

На сегодняшний день на рынке химических продуктов представлен широкий спектр различных вспомогательных химических веществ (ВХВ), способных влиять на производительность БДМ и изменять требуемым образом потребительские свойства вырабатываемой бумаги [3].

Правильное применение комбинаций некоторых ВХВ позволяет не только управлять степенью флокуляции, размерами и прочностью флокул, но и ускорять процесс обезвоживания на сеточном столе БДМ, повышать степень удержания компонентов бумажной массы, снижать уровень ионных загрязнений в производственном водообороте, избегать образования отложений на сетках и сукнах БДМ. В результате рационального применения ВХВ возможно как повышение качества изготавливаемой продукции, так и изменение технико-экономических показателей производства полиграфических ви-

дов бумаги [4–6]. Однако при выборе ВХВ для каждого конкретного производства следует учитывать многие технологические факторы, к числу которых относятся вид используемых волокнистых полуфабрикатов, вид и расход применяемых в процессе производства бумаги химических веществ, степень водооборота предприятия и уровень его ионной загрязненности.

Целью данной работы являлось изучение влияния вспомогательных химических веществ на свойства волокнистых суспензий с различным композиционным составом по волокну.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны две бинарные системы ВХВ, отличающиеся между собой по составу и принципу действия.

Первая система представляла собой сочетание катионного полиакриламида (КПАА) (сополимер акриламида с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом) со средней катионной активностью в виде товарного продукта «Praestol 650 BC» (молекулярная масса около 6 млн. г/моль, содержание остаточного акриламида 0,1%, количество неионогенных амидных и диссоциирующих катионных групп 25–50%) и бентонита в виде товарного продукта «Altonit SF White» (монтмориллонит кремнекислый с содержанием кремния).

Данная система (рис. 1) должна способствовать протеканию процесса флокулообразования по принципу «мостик – мозаика». Длинные молекулы КПАА должны сначала связать отрицательно заряженные компоненты бумажной массы по мостиковому механизму, в результате чего образуются крупные непрочные флокулы, которые затем разрушаются под действием сдвиговых усилий (смесительный насос, напорные сортировки и т. д.). Затем в волокнистую суспензию вводятся сильноанионные микрочастицы бентонита, что должно привести к повторному образованию более прочных и мелких флокул по мозаичному механизму. При этом небольшой размер флокул должен ускорять процесс обезвоживания волокнистой суспензии.

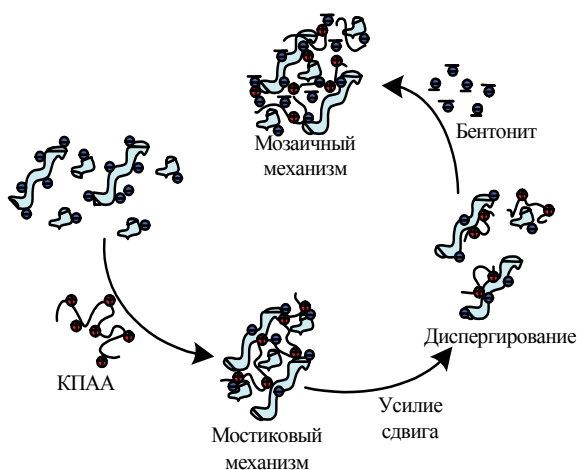


Рис. 1. Механизм флокуляции в системе «КПАА + бентонит»

Вторая бинарная система ВХВ (рис. 2) представляла собой сочетание полиалюминийоксихлорида (ПОХА) в виде товарного продукта «РАХ-18» ( $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ ) (основность 42%, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17%) и анионного полиакриламида (АПАА) (сополимер акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия) в виде товарного продукта «Lycrid» (молекулярная масса около 4,5 млн. г/моль, содержание остаточного акриламида 0,05%, количество неионогенных амидных и диссоциирующих катионных групп 25–50%).

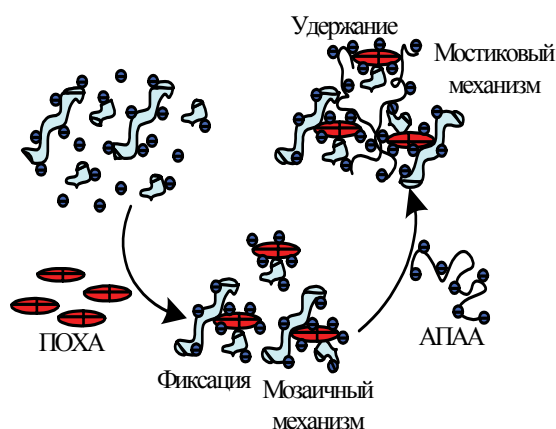


Рис. 2. Механизм флокуляции в системе «ПОХА + АПАА»

Такая система должна проводить процесс флокулообразования по принципу «мозаика – мостик». Высокоэффективный электролит («РАХ-18») в данном случае должен действовать как фиксатор анионных загрязнений бумажной массы. Их фиксация по мозаичному механизму должна приводить к стабилизации электрокинетического состояния волокнистой суспензии (в результате чего улучшается обезвоживание), а вводимый затем полиакриламид должен повышать удержание компонентов бумажной массы (мостиковый механизм) и способствовать устранению фиксированных анионных загрязнений из системы циркуляции оборотных вод.

Эффективность действия бинарных систем изучали на примере бумажной массы, содержащей термомеханическую древесную массу (ТММ) (ГОСТ Р 50068-92), полученную по RTS-технологии, и макулатуру белую (ГОСТ 10700). Роспуск и размол волокнистых полуфабрикатов осуществлялся на лабораторном размалывающем комплексе ЛКР-1. Степень помола ТММ и макулатурной массы составляла 80 и 58°ШР соответственно (по аппарату СР-2Т).

Для исследования влияния бинарных систем ВХВ на свойства полиграфических видов бумаги были приготовлены и испытаны одинадцать различных волокнистых композиций. Композиция № 1 состояла на 100% из ТММ, № 2 – на 90% из ТММ и на 10% из макулатуры и т. д. После составления композиции по волокну дозировались ВХВ.

При испытании первой системы сперва дозировался 0,25%-ный раствор «Praestol 650 ВС» (расход 0,015% от а. с. в.), после чего дозировалась 0,5%-ная суспензия бентонита (расход 0,2% от а. с. в.).

При испытании второй системы сперва дозировался 12%-ный раствор «РАХ-18» (расход 0,2% от а. с. в.), а затем 0,25%-ный раствор «Lycrid» (расход 0,015% от а. с. в.).

После дозировки каждого из компонентов бинарных систем осуществлялось перемешивание путем 6-кратного переливания волокнистой суспензии из одной емкости в другую. После смешения волокнистых полуфабрикатов и дозировки ВХВ из полученных композиций на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» из 1%-ной волокнистой суспензии изготавливали образцы бумаги с массой метра квадратного 60 г. При этом было получено три серии образцов (две серии с различными системами ВХВ и одна – без химикатов). Высушенные и прокондиционированные образцы бумаги испытывали на горизонтальной разрывной машине «SE 062» фирмы Lorentzen and Wettre по ISO 1924-2; были измерены такие показатели, как разрывная длина (м), разрушающее усилие в сухом состоянии (Н), удлинение (мм), поглощение энергии при растяжении ( $\text{Дж/м}^2$ ). Шероховатость (мл/мин) по Бендстону определяли на приборе «SE 164 Bendsten» по SCAN-P 144.

Время обезвоживания измерялось при помощи аппарата СР-2Т. Для этого  $300 \text{ см}^3$  1%-ной волокнистой суспензии, в которую заранее были продозированы расчетные количества химикатов, разбавляли водой до объема, равного 1 л, после чего перемешивали и, предварительно закрыв центральное отверстие аппарата, выливали в верхнюю воронку СР-2Т. Открывая клапан прибора, засекали время, за которое через боковой патрубок выльется  $700 \text{ см}^3$  воды. За результат измерений принимали среднее арифметическое трех определений.

По результатам экспериментальных данных построены графические зависимости, представленные на рис. 3.

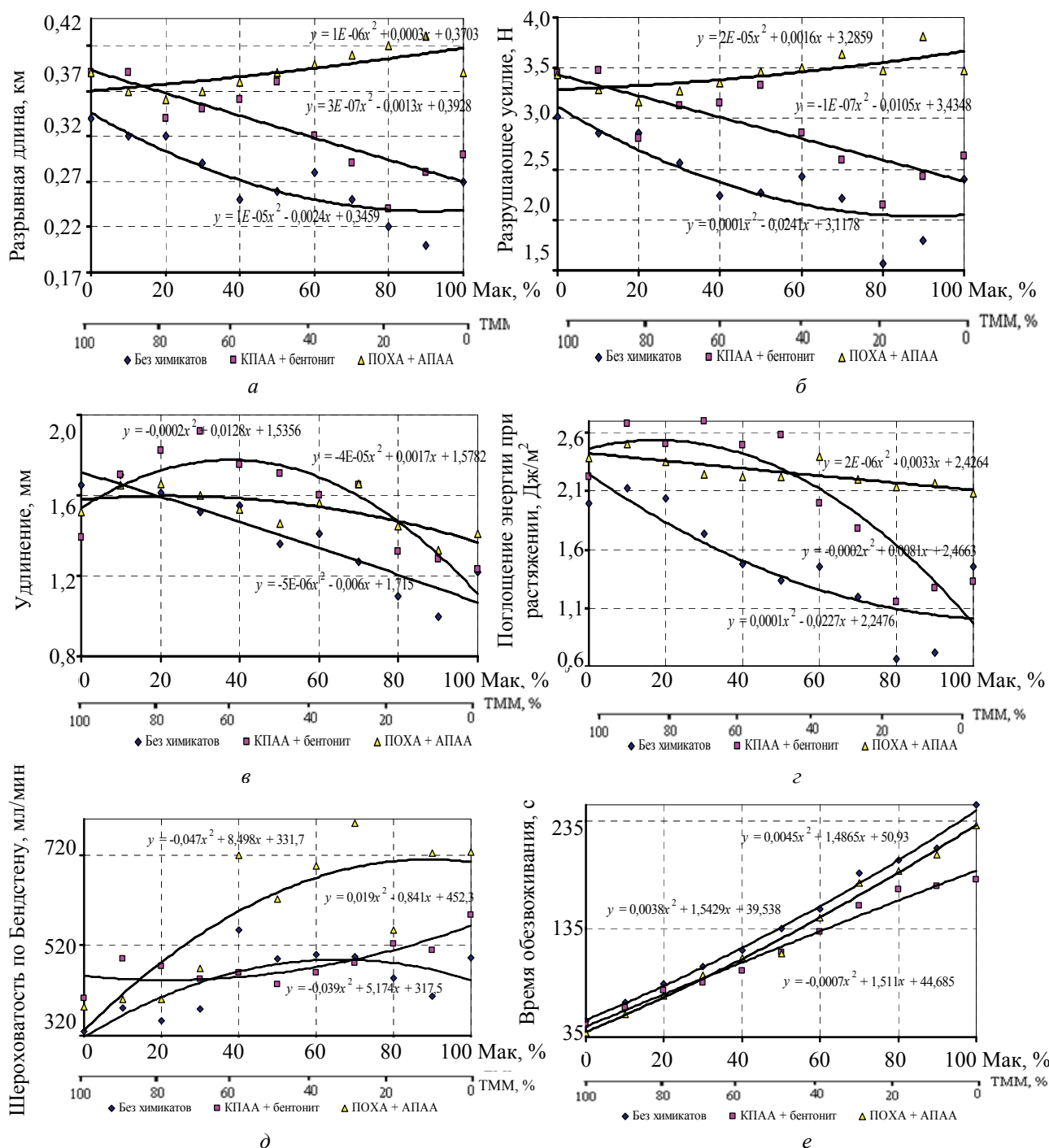


Рис. 3. Влияние ВХВ на показатели качества образцов бумаги с различным композиционным составом по волокну:  
 а – разрывная длина; б – разрушающее усилие в сухом состоянии;  
 в – удлинение; г – поглощение энергии при растяжении;  
 д – шероховатость по Бендстону; е – время обезвоживания

Анализ графических зависимостей (рис. 3, а, б) позволил установить, что обе бинарные системы ВХВ положительно влияют на разрывную длину и разрушающее усилие в сухом состоянии. Важно отметить, что линия тренда в случае применения системы «КПАА + бентонит» имеет практически тот же вид, что и линия тренда, полученная при испытании образцов, которые изготовлены без использования ВХВ. Однако значения показателей разрывной длины и раз-

рушающего усилия при использовании системы «КПАА + бентонит» выше на 10–15%. Линия тренда в случае применения системы «ПОХА + АПАА» пересекает линию системы «КПАА + бентонит» при композиционном составе по волокну – 88% ТММ и 12% макулатуры – и достигает максимальных значений разрывной длины (0,42 км) и разрушающего усилия в сухом состоянии (3,7 Н) при изготовлении образцов из 100% макулатуры.

На рис. 3, в, г показано, что максимальные значения удлинения (1,7–1,9 мм) и поглощения энергии при разрыве (2,4–2,7 Дж/м<sup>2</sup>) получены с использованием бинарной системы «КПАА + бентонит» при содержании в композиции не более 50% макулатуры. При повышении доли макулатуры от 70% и выше применение системы «ПОХА + АПАА» дает лучший результат, однако значения удлинения и поглощения энергии при разрыве в этом случае не превышают 1,4 мм и 2,2 Дж/м<sup>2</sup> соответственно.

Использование системы «ПОХА + АПАА» приводит к повышению шероховатости по Бенд-стену (рис. 3, д). При этом максимальные значения показателя (750 мл/мин) получены при испытании образцов, содержащих от 80 до 100% макулатуры. Применение системы «КПАА + бентонит» позволяет получать более низкие (по сравнению с композицией без химикатов) значения шероховатости (370–390 мл/мин) при содержании в композиции ТММ в пределах от 35 до 70%.

Анализ зависимостей, представленных на рис. 3, е, показывает, что обе бинарные системы ВХВ способны снизить время обезвоживания на 10–18%. Следует отметить, что время обезвоживания находится в прямолинейной зависимости от содержания макулатуры в композиции бумажной массы. Следует отметить, что для бумажной массы с повышенным содержанием в ней макулатуры (30% и более) лучшим эффектом обладает система «ПОХА + АПАА».

**Заключение.** Изучение влияния бинарных систем «ПОХА + АПАА» и «КПАА + бентонит» на свойства бумаги, изготовленной из ТММ и макулатурной массы, позволило сделать следующие выводы.

1. Столь очевидные различия в эффектах от введения бинарных систем ВХВ («ПОХА + АПАА» и «КПАА + бентонит») в волокнистые суспензии с различным композиционным составом подтверждают литературные данные об осуществлении процессов флокулообразования по двум различным механизмам.

2. Использование макулатурного сырья в композиции бумаги для печати приводит к сни-

жению их физико-механических показателей качества, что можно объяснить присутствием анионных загрязнений во вторичном волокнистом сырье (макулатуре). Однако именно в таких условиях наблюдается максимальный эффект от применения системы «ПОХА + АПАА», действующей по механизму «мозаика – мостик».

3. Эффект использования любой из бинарных систем ВХВ («ПОХА + АПАА» и «КПАА + бентонит») напрямую зависит от композиционного состава волокнистой массы по волокну.

4. Бинарная система «КПАА + бентонит», реализуя процесс флокуляции по принципу «мостик – мозаика», приводит к повышению показателей качества образцов бумаги лишь при применении в композиции менее 20% макулатурного волокна.

### Литература

1. Бабурин, С. В. Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства / С. В. Бабурин. – М.: Лесная пром-сть, 1983. – 192 с.
2. Осипов, П. В. Оценка обезвоживания, эффективности полимерных добавок и химического фильтрования в мокрой части БДМ / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 2. – С. 62–67.
3. Осипов, П. В. Эффективное использование химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: автореф. дис. ...д-ра техн. наук: 05.21.03 / П. В. Осипов. – СПб., 2007. – 32 с.
4. Осипов, П. В. Оценка обезвоживания, эффективности полимерных добавок и химического фильтрования в мокрой части машин / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 4. – С. 54–56.
5. Осипов, П. В. Регулирование параметров формования бумажного полотна в мокрой части машин применением систем химических продуктов / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 8. – С. 68–72.
6. Лапин, В. В. Эффективный интенсификатор флокуляции макулатурной массы / В. В. Лапин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 10. – С. 54–57.

А. Н. Кашин, аспирант; В. И. Темрук, канд. техн. наук;  
Т. В. Соловьева, профессор

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ВРАЩЕНИЯ РОТОРА ДИСКОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ НА ЗАТРАТЫ ЭНЕРГИИ ПРИ РАЗМОЛЕ

Theoretical bases refining cellulose on disk mills with metallic bars are resulted. Process factors refining are described and classified. The special attention is given such factor of process refining as frequency of rotation of a rotor of a mill. A definite purpose of described researches. Factors changed and supervised during experiment are described. Some features of a paper with watermarks and possible difficulties are considered by its manufacture. Laboratory installation on which experiments were made is described. The data received after carrying out of researches are cited. Conclusions on influence of each variable factor on an end result are drawn. Influence of frequency of rotation of a rotor of a mill on parameters of the ground cellulose and an energy expense is most in detail considered at размол. In the conclusion the basic results and conclusions are generalized.

**Введение.** Размол целлюлозы является одним из важнейших процессов бумажного производства. Назначение процесса размола – придать целлюлозному волокну определенные структуру и размеры по длине и толщине, сделать волокна гибкими и пластичными и сообщить им определенную степень гидратации. Это необходимо для того, чтобы не только обеспечить прочную связь между волокнами в бумажном листе, хорошее формование (просвет), но и позволяет в широком интервале значений изменять многие свойства бумаги [1].

Принцип размола заключается в том, что волокнистая суспензия непрерывным потоком поступает к ножам рабочего органа аппарата, состоящего из неподвижно закрепленных ножей (статора) и вращающихся ножей, которые находятся на диске (роторе). Ножи размалывающей гарнитуры расположены так, чтобы расстояние между ними позволяло транспортировать волокна через мельницу [2].

На рис. 1 показаны все стадии процесса размола [3]. Вначале (рис. 1, поз. 1) пучки волокон собираются на передней кромке ножа

ротора. На этой стадии концентрация массы обычно составляет 3–5%, т. е. основной компонент волокнистой суспензии – вода. Когда передняя кромка ножа ротора приближается к передней кромке ножа статора (рис. 1, поз. 2), пучок волокон получает сильнейший удар. В результате из него отжимается значительная часть воды, которая направляется в углубления между ножами. Вместе с водой транспортируются короткие волокна, обладающие низкой способностью к образованию комочков. Волокна, зажатые между ножами ротора и статора, подвергаются размалывающему воздействию.

На следующей стадии (рис. 1, поз. 3) передние кромки ножей ротора и статора двигаются вдоль плоской поверхности противоположного ножа по пучкам волокон. На этой стадии происходит наибольшее размалывающее воздействие на волокна. Это вызвано не только усилием кромок ножей, которые механически укорачивают волокна, но и трением между волокнами. Эта стадия продолжается до тех пор, пока передние кромки не достигнут задних кромок противоположных ножей (рис. 1, поз. 4).

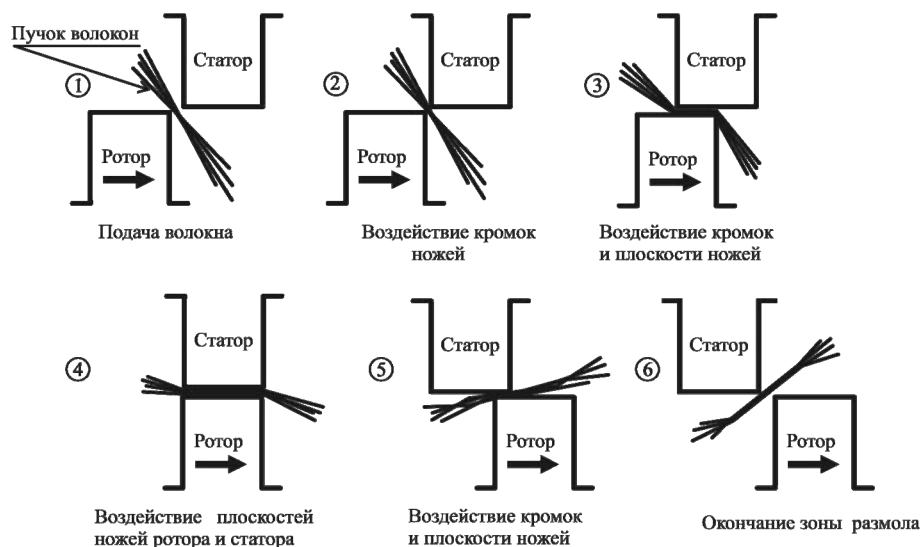


Рис. 1. Схема действия ножей размалывающего аппарата

На следующей стадии (рис. 1, поз. 5), когда задние кромки ножей ротора и статора двигаются вдоль плоской поверхности противоположного ножа по пучкам волокон, в основном идет процесс фибриллирования волокон. Фибрилляция волокна заключается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл, что приводит к увеличению наружной поверхности волокна и числа свободных гидроксидов на его поверхности. Эти свободные гидроксиды в последующих стадиях производства бумаги участвуют в образовании водородных связей [4].

Процесс размола заканчивается, когда задние кромки ножей ротора и статора отдаляются друг от друга (рис. 1, поз. 6).

Когда ножи ротора и статора пересекаются, в углублениях между ножами возникают сильные вихревые потоки (рис. 2). Собственно из-за этих потоков на кромках ножей и возникают «нависания» пучков волокон [3].

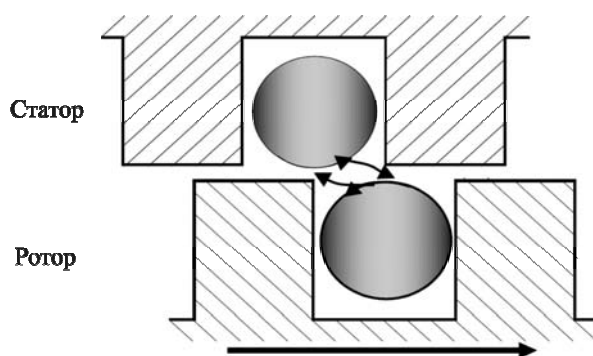


Рис. 2. Вихревые потоки между ножами

Канавки должны иметь определенные размеры ширины и глубины. Если канавка будет очень глубокой, на кромках ножей не будет происходить накопление пучков волокон. Если ширина канавки будет меньше длины волокон, не возникнет вихревой поток – канавки забьются [3].

Факторы процесса размола разделяются на три группы:

1) контролируемые переменные – объем потока, концентрация, pH и температура массы, давление в корпусе мельницы, концентрация электролитов;

2) активные переменные – зазор между дисками (нагрузка или «присадка» мельницы), а в случае установки частотного привода на электродвигателе, также и частота вращения ротора;

3) пассивные переменные – геометрия гарнитуры (угол наклона ножей, число ножей, материал и его микроструктура и т. д.), частота вращения ротора (при отсутствии частотного привода) [1].

Частота вращения размалывающих органов мельницы изучена менее других факторов процесса размола. Данный фактор, как правило, не используется на предприятиях, выпускающих

бумажную продукцию. Одна из причин – высокая стоимость частотных приводов.

**Основная часть.** Цель исследований заключалась в определении влияния частоты вращения привода дисковой мельницы при размоле на параметры целлюлозы: степень помола, изменение длины волокна, а также расход электроэнергии. Результаты исследований используются в промышленных условиях при производстве бумаги на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси. Пассивный фактор процесса размола – частота вращения ротора дисковой мельницы – будет переведен в активный. В первую очередь, планируется использовать частотные приводы для дисковых мельниц МД-00М технологического потока бумагоделательной машины № 2 (БДМ № 2). Производительность этого потока невысокая – 2,0–2,5 т бумаги в сутки, поэтому и затраты на частотные приводы будут небольшими.

На БДМ № 2 выпускается бумага с водяным знаком. Эта бумага имеет некоторые особенности:

- бумажная масса размалывается до 50–60°ШР (для печатных и массовых видов бумаги степень помола обычно не выше 35–40°ШР);

- водяные знаки отличаются по типу (светлые, темные, полутонные), по рисунку, ширине и глубине выступающих и пробельных элементов. Для разных видов водяных знаков используется различная композиция бумажной массы. Данные отличия могут быть не очень значительными, но требуется точно их выдерживать. Например, для одного вида бумаги с водяным знаком нужна бумажная масса со степенью помола 55–57°ШР и длиной волокна 35–40 дцг, а для другого вида – бумажная масса со степенью помола 50–55°ШР и длиной волокна 40–45 дцг. Для печатных и массовых видов бумаги такая точность в соблюдении параметров бумажной массы не требуется.

Другими словами, специфика производства бумаги на БДМ № 2 следующая: выпуск бумаги, близкой по свойствам, требует разной подготовки бумажной массы для каждого ее вида. Добиться этого только при помощи имеющихся факторов процесса размола, на которые оперативно может повлиять технолог (композиция и концентрация бумажной массы, а также зазор между дисками мельницы), очень непросто. Приходится иметь несколько комплектов размалывающей гарнитуры для разных видов бумаг.

Исследования частоты проводились на лабораторной установке ЛКР-1, которая состоит из лабораторного гидроразбивателя ЛГ-3 и научной дисковой мельницы НДМ-3. Конструкция мельницы НДМ-3 позволяет останавливать процесс размола в любой момент, отбирать бумажную массу для проведения испытаний и возвращать ее обратно. Электродвигатель НДМ-3 оснащен частотным приводом и счетчиком электрической энергии, затрачиваемой на размол.



Концентрация массы 4% выбрана по методике, предложенной фирмой-изготовителем ЛКР-1. Для исследований взяты две целлюлозы сульфатная (СФА) хвойная производства компании BOTNIA (Финляндия) и сульфатная лиственная производства компании ILIM PULP (Россия). В процессе исследований изменяли частоту вращения двигателя мельницы от 700 до 2000 об/мин, расстояние между дисками размалывающей гарнитуры – от 0,2 до 0,4 мм и время размола – от 15 до 45 мин. Для размолотой массы определяли степень помола в градусах Шопер – Риглера (°ШР), длину волокна по методу Иванова в дециграммах (дцг) и расход электроэнергии на размол в ваттах (Вт). Результаты исследований размолы сульфатной хвой-

ной и сульфатной лиственной целлюлозы представлены в таблице.

Удельный расход электроэнергии на размол рассчитан по стандартной методике. Дополнительно мы вычислили удельный расход электроэнергии на укорочение волокон целлюлозы, заменив в формуле расчета значение степени помола (°ШР) на значение средне-взвешенной длины волокна (дцг).

*Влияние времени размолы.* С увеличением времени размолы степень помола и хвойной и лиственной целлюлозы повышается, длина волокна уменьшается, расход электроэнергии растет (что вполне естественно). Кроме времени размолы на интенсивность процесса влияют также величина межножевого зазора и частота вращения ротора мельницы.

Таблица

Параметры размолы целлюлозы

| Частота вращения, об/мин | Величина межножевого зазора, мм | Время размола, мин | Сульфатная хвойная целлюлоза |                                     |                                                                  |                                                                  | Сульфатная лиственная целлюлоза |                                     |                                                                  |                                                                  |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                          |                                 |                    | Степень помола, °ШР          | Средневзвешенная длина волокна, дцг | Удельный расход электроэнергии                                   |                                                                  | Степень помола, °ШР             | Средневзвешенная длина волокна, дцг | Удельный расход электроэнергии                                   |                                                                  |
|                          |                                 |                    |                              |                                     | $\frac{\text{Вт} \cdot \text{г} \cdot 10^{-2}}{^\circ\text{ШР}}$ | $\frac{\text{Вт} \cdot \text{г} \cdot 10^{-2}}{^\circ\text{ШР}}$ |                                 |                                     | $\frac{\text{Вт} \cdot \text{г} \cdot 10^{-2}}{^\circ\text{ШР}}$ | $\frac{\text{Вт} \cdot \text{г} \cdot 10^{-2}}{^\circ\text{ШР}}$ |
| До размола               |                                 |                    | 14                           | 130                                 | —                                                                | —                                                                | 14                              | 49                                  | —                                                                | —                                                                |
| 700                      | 0,2                             | 15                 | 16                           | 91                                  | 7,69                                                             | 1,59                                                             | 20                              | 30                                  | 4,29                                                             | 4,14                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 18                           | 72                                  |                                                                  |                                                                  | 34                              | 24                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 27                           | 67                                  |                                                                  |                                                                  | 42                              | 20                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          | 0,3                             | 15                 | 15                           | 112                                 | 11,25                                                            | 3,14                                                             | 17                              | 36                                  | 4,14                                                             | 4,80                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 17                           | 102                                 |                                                                  |                                                                  | 28                              | 31                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 22                           | 95                                  |                                                                  |                                                                  | 43                              | 24                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          | 0,4                             | 15                 | 15                           | 117                                 | 18,00                                                            | 3,21                                                             | 15                              | 41                                  | 5,45                                                             | 5,22                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 16                           | 107                                 |                                                                  |                                                                  | 26                              | 33                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 19                           | 102                                 |                                                                  |                                                                  | 36                              | 26                                  |                                                                  |                                                                  |
| 1350                     | 0,2                             | 15                 | 27                           | 88                                  | 4,67                                                             | 2,92                                                             | 32                              | 32                                  | 4,13                                                             | 7,04                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 46                           | 72                                  |                                                                  |                                                                  | 49                              | 26                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 59                           | 58                                  |                                                                  |                                                                  | 60                              | 22                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          | 0,3                             | 15                 | 25                           | 82                                  | 4,67                                                             | 3,44                                                             | 32                              | 35                                  | 4,15                                                             | 6,67                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 38                           | 79                                  |                                                                  |                                                                  | 52                              | 22                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 59                           | 69                                  |                                                                  |                                                                  | 67                              | 16                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          | 0,4                             | 15                 | 17                           | 91                                  | 6,90                                                             | 4,54                                                             | 26                              | 30                                  | 7,50                                                             | 8,40                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 29                           | 89                                  |                                                                  |                                                                  | 34                              | 24                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 43                           | 86                                  |                                                                  |                                                                  | 42                              | 24                                  |                                                                  |                                                                  |
| 2000                     | 0,2                             | 15                 | 35                           | 76                                  | 4,57                                                             | 2,96                                                             | 47                              | 15                                  | 4,73                                                             | 7,00                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 71                           | 46                                  |                                                                  |                                                                  | 76                              | 8                                   |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 84                           | 22                                  |                                                                  |                                                                  | 88                              | 0                                   |                                                                  |                                                                  |
|                          | 0,3                             | 15                 | 27                           | 104                                 | 5,85                                                             | 5,34                                                             | 34                              | 22                                  | 5,38                                                             | 7,37                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 66                           | 85                                  |                                                                  |                                                                  | 55                              | 15                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 67                           | 72                                  |                                                                  |                                                                  | 66                              | 10                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          | 0,4                             | 15                 | 21                           | 100                                 | 7,33                                                             | 7,33                                                             | 32                              | 25                                  | 6,28                                                             | 7,71                                                             |
|                          |                                 | 30                 | 43                           | 89                                  |                                                                  |                                                                  | 46                              | 18                                  |                                                                  |                                                                  |
|                          |                                 | 45                 | 59                           | 85                                  |                                                                  |                                                                  | 57                              | 14                                  |                                                                  |                                                                  |

*Влияние величины зазора между ножами размалывающей гарнитуры ротора и статора (межножевого зазора).* Увеличение межножевого зазора снижает интенсивность процесса размола как хвойной, так и лиственной целлюлозы. При повышении межножевого зазора степень помола уменьшается, укорачивание волокон проходит менее интенсивно. Удельный расход энергии при этом увеличивается как на повышение степени помола, так и на укорачивание волокон целлюлозы. Использование межножевого зазора при его значении менее чем на 0,2 мм также нецелесообразно: суспензия целлюлозы перестает циркулировать между дисками гарнитуры, нагрузка на двигатель достигает критических значений (95–100%).

*Влияние частоты вращения ротора мельницы.* При низких оборотах ротора мельницы и хвойная и лиственная целлюлоза преимущественно укорачивается. Увеличение частоты вращения ротора мельницы повышает степень помола целлюлозы, снижение длины волокон целлюлозы при этом идет менее интенсивно.

То, что при повышенных оборотах степень помола целлюлозы увеличивается без значительного укорачивания волокон, достаточно важный фактор. Добиться такого эффекта, изменяя или зазор между размалывающими дисками, или концентрацию бумажной массы, или оба этих фактора одновременно, невозможно. Разработать

металлическую размалывающую гарнитуру для стандартной дисковой мельницы с эффектом только фибриллирования также затруднительно. Снижение ширины канавок между ножами гарнитуры приведет к значительному ухудшению гидродинамики процесса, поскольку канавки будут очень быстро забиваться бумажной массой.

Кроме этого, проведение размола при разном количестве оборотов позволило нам установить интересную закономерность. Расход энергии на увеличение степени помола для сульфатной хвойной целлюлозы выше, чем для лиственной – это общепризнанный факт. А вот расход энергии на укорачивание значительно выше для сульфатной лиственной целлюлозы, что показалось нам несколько необычным. Хотя, если обратиться к теоретическим положениям, описанным во введении, это объяснимо. Длинные волокна жесткой сульфатной хвойной целлюлозы больше склонны к нависанию на краях ножей размалывающей гарнитуры, чем короткие и мягкие волокна сульфатной лиственной целлюлозы. Длина коротковолокнистой целлюлозы снижается медленнее, чем длинноволокнистой, поэтому удельный расход электроэнергии на укорачивание волокон больше для сульфатной лиственной целлюлозы.

Наглядно зависимость расхода электроэнергии на прирост степени помола и на укорачивание различных целлюлоз показана на рис. 3.

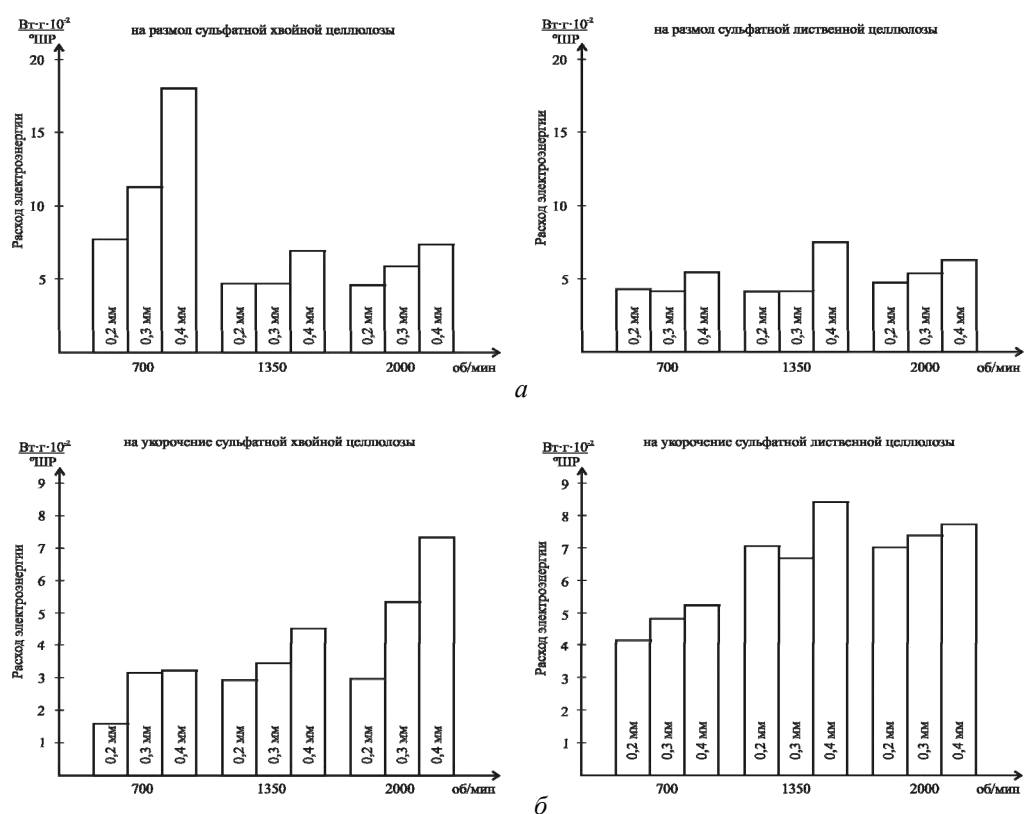


Рис. 3. Удельный расход энергии на размол целлюлозы:  
а – на прирост степени помола; б – на укорачивание целлюлозы

**Заключение.** В результате проведенных исследований установлены закономерности влияния частоты вращения привода мельницы при размоле на параметры целлюлозы:

- снижение частоты вращения ротора мельницы усиливает «рубку» волокна, увеличение оборотов повышает фибриллирование целлюлозы;

- затраты энергии на укорачивание сульфатной лиственной целлюлозы выше, чем для сульфатной хвойной целлюлозы;

- использование частоты вращения привода мельницы в качестве активного фактора процесса размола значительно упростит получение бумажной массы с точно заданными параметрами по степени помола и длине волокна;

- рекомендуемая величина межножевого зазора для исследований процесса размола на аппарате ЛКР-1 составляет 0,2 мм.

## 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. Иванов, С. Н. Технология бумаги: учебник / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 695 с.

3. Paulapuro, H. Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End / H. Paulapuro // TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 15 Technology Park-way S., Norcross, GA 30092, USA. – 2000. – P. 457.

4. Фляте, Д. М. Свойства бумаги: учебник / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1986. – 680 с.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 547.595.3

Безбородов, В. С. **Химия жидкокристаллических соединений** / В. С. Безбородов, В. И. Лапаник, Г. М. Со-  
сновский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 3–7.

Показано, что предлагаемые схемы синтеза жидкокристаллических соединений, по сравнению с известными, отличаются доступностью и простотой получения исходных реагентов, полупродуктов синтеза мезоморфных соединений – 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов, *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов, разнообразием вариантов их превращения до соответствующих оптически активных и нехиральных соединений, различающихся наличием и сочетанием бензольных, циклогексановых, циклогексеновых, гетероциклических колец, наличием и положением функциональных групп, других заместителей в алкильных и циклических фрагментах молекул и т. д. Данные вещества образуют мезофазы при низкой температуре, в широких температурных интервалах и перспективны для использования в жидкокристаллических композициях.

Табл. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 547.595.3

Безбородов, В. С. **Жидкокристаллические соединения с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии** / В. С. Безбородов, В. И. Лапаник // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 8–13.

Статья является продолжением систематических исследований, посвященных синтезу жидкокристаллических соединений с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии. В результате проведенных исследований было установлено, что увеличение диэлектрической анизотропии соединений может происходить не только после введения атомов фтора, хлора в *орто*-положение к нитрильной, карбоксигруппам, но и при замене карбоциклических фрагментов (бензольного, циклогексанового колец) 1,3-диоксановым, 1,3,2-диоксаборинановым фрагментами. Показано, что полярные производные 1,3,2-диоксаборинана обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими полярными соединениями и позволяют получать разнообразные жидкокристаллические композиции с низким пороговым напряжением, малыми временами включения и выключения, широким температурным интервалом существования нематической фазы. Полученные результаты представляют несомненный научный и практический интерес.

Табл. 1. Библиогр. – 15 назв.

УДК 547.232

Антоневич, И. П. **Изучение реакции 1,4-присоединения нитрометана к 4-метоксифенил(циклопент-1-енил)метанолу** / И. П. Антоневич, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 14–17.

Изучено сопряженное присоединение по Михаэлю нитрометана к 4-метоксифенилциклопентен-1-илметанолу. В результате реакции с хорошим выходом получен (2-нитрометилциклопентил)-(4-метоксифенил)метанол. Высокая регио- и стереоселективность данной реакции обуславливает перспективность ее применения в полном синтезе аналогов таких сложных природных соединений, как простагландины. Синтезированное соединение является важным предшественником разнообразных простаноидов, например, посредством двойного изоксазольного подхода, в рамках которого обе боковые цепи простагландинов конструируются с использованием изоксазольных интермедиатов.

Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 547.786.3–044.382

Антоневич, И. П. **Каталитическое гидрирование ряда 3-арил- и 3-алкилциклопентеноизоксазолинов** / И. П. Антоневич, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 18–21.

Титульная реакция была изучена как метод синтеза цикlopentanовых синтонов на основе цикlopентеноизоксазолинов, являющихся ключевыми интермедиатами в синтезе простаноидов в рамках нитрилоксидного подхода. В результате каталитического гидрирования ряда цикlopентаноизоксазолинов с хорошими выходами были выделены соответствующие гидроксикетоны с ароматическими и алифатическими боковыми цепями. При использовании субстратов с арильными заместителями наблюдалось образование *транс*-гидроксикетов наряду с *цис*-продуктами. Синтезированные соединения являются интермедиатами в полном синтезе аналогов простагландинов, а также представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 547.512+547.323+547.26+577.19

Прохоревич, К. Н. **Синтез диастереомерно обогащенных аттрактантов обыкновенного и рыжего сосновых пилильщиков с использованием радикальных реакций на ключевых стадиях** / К. Н. Прохоревич, А. В. Бекиш // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 22–26.

Статья посвящена синтезу диастереомерно обогащенных феромонов обыкновенного (*Diprion pini*) и рыжего (*Neodiprion sertifer*) сосновых пилильщиков с использованием реакций радикального присоединения по двойной углерод-углеродной связи. Достоинством предложенного подхода является возможность получения ценных функциональных соединений с метилразветвленным углеродным скелетом. Эти соединения были использованы в качестве ключевых строительных блоков в новых эффективных схемах синтеза феромонов. Дан критический обзор известных методов получения индивидуальных диастереомеров указанных феромонов. Обсуждены достоинства и недостатки предложенного подхода.

Библиогр. – 25 назв.

УДК 547.722

Михаленок, С. Г. **Изучение реакции циклоприсоединения бензилазида к *кросс*-сопряженному эпоксиенону** / С. Г. Михаленок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 27–29.

Изучена реакция 1-(2-метилоксиранил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она с бензилазидом. Показано, что данное взаимодействие при нагревании региоселективно приводит к образованию нестабильного эпоксиалканоилтриазолина, который далее превращается в смесь, состоящую из (Z)-3-(бензиламино)-1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она и 1-(1-бензил-5-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)-3-гидрокси-2-метилпропан-1-она. Обсуждается механизм термической перегруппировки эпоксиалканоилтриазолина в энаминокетон и β-гидроксиалканоилтриазол.

Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК [66.099.73+66.067.9+66.074.376.8]:547.269.1

Флюрик, Е. А. **Кинетика и катализ окисления меркаптанов** / Е. А. Флюрик, В. Н. Леонтьев // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 30–34.

Статья посвящена рассмотрению каталитического окисления меркаптанов гипохлоритом натрия в щелочной среде. Изучены свойства синтезированного катализатора – бис(N, N-диэтилдитиокарбамат-S, S') меди. Приведены результаты кинетических исследований. Методом ГЖХ установлено, что на первой стадии окисления меркаптанов образуются дисульфиды, которые затем через тиолсульфинаты претерпевают дальнейшие превращения до солей сульфоновых кислот. Реакция окисления β-меркаптоэтанола протекает в кинетической области.

Ил. 6. Библиогр. – 14 назв.

УДК 547.598.5

Флейшер, В. Л. **Исследование процесса жидкофазного окисления α-пинена кислородом воздуха** / В. Л. Флейшер // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 35–38.

Целью настоящей статьи является сравнение в одинаковых условиях различных катализаторов жидкофазного окисления α-пинена для выбора наиболее эффективного и селективного. В качестве катализаторов в работе применены абиетат кобальта, стеарат кобальта, ацетат кобальта и стеарат меди. Установлено, что наиболее эффективным является использование абиетата кобальта, применение которого позволяет при продолжительности окисления 10 ч, температуре реакции 80°C и расходе воздуха 400 мл/мин получить выход моноокислородсодержащих веществ до 30% от массы исходного α-пинена.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 665.947.8

**Определение оптимальных условий получения кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты** / А. И. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 39–42.

В результате определения оптимальных условий получения кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты были найдены лучшие сочетания основных технологических параметров, при которых содержание металла и температура плавления имеют оптимальные значения: температура аммонолиза  $T = 100^\circ\text{C}$ , время проведения аммонолиза  $\tau = 3,0$  ч, расход уксуснокислого кобальта  $W = 0,6$  моль. При этом температура плавления составила  $151^\circ\text{C}$ , содержание металла – 7,75%, что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к модификаторам.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 542.61

Гулевич, А. Л. **Повышение селективности экстракционно-фотометрического определения трихлор-ацетат-ионов** / А. Л. Гулевич, Т. Н. Кийко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 43–45.

Изучены возможности применения высокоэффективных сольватирующих добавок (нитрозамещенных трифторацетофенонов) для создания высокоселективных экстракционно-фотометрических методик определения гидрофильных карбоксилат-ионов. Показано, что использование сольватирующих добавок приводит к значительному увеличению как степени извлечения анионов, так и селективности экстракции в экстракционных системах с участием высших четвертичных аммониевых солей.

Полученные данные можно использовать для разработки высокоселективных экстракционно-фотометрических методик определения карбоксилат-ионов.

Разработанная экстракционно-фотометрическая методика определения трихлорацетат-ионов с использованием сольватирующей добавки может быть применена для определения трихлорацетат-ионов в различных объектах.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 1 назв.

УДК 665.71–022.17:544.344.016.2:543.573

Юсевич, А. И. **Термический анализ тяжелых нефтяных остатков ОАО «Нафтан»** / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 46–49.

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены закономерности термодеструкции тяжелых нефтяных остатков: гудрона, асфальта, остатка процесса висбрекинга, образующихся в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк). Установлено, что термические превращения нефтяных остатков проходят через три стадии. На первой стадии (в диапазоне температур 250–380°C) имеет место разрыв слабых химических связей с образованием относительно высокомолекулярных летучих продуктов. Вторая стадия (при температурах 380–480°C) связана с деструкцией основных структурных фрагментов компонентов остатков. На третьей стадии (при температурах 480–510°C) происходит интенсивное образование кокса. Изучена взаимосвязь между природой нефтяных остатков и особенностями каждой из указанных стадий термолитиза.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 665.642:544.42

Юсевич, А. И. **Применение кинетической модели с распределенными параметрами для описания термодеструкции тяжелых нефтяных остатков** / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 50–54.

Применена кинетическая модель с распределенными значениями энергии активации для математического описания закономерностей термодеструкции тяжелых нефтяных остатков, образующихся в ОАО «Нафтан». Получены функции распределения энергии активации термодеструкции для остатка вакуумной перегонки мазута, асфальта пропановой деасфальтизации и тяжелого остатка висбрекинга. Установлен компенсационный эффект частотного фактора в уравнении Аррениуса при изменении константы скорости термодеструкции в зависимости от температуры. Исследована взаимосвязь между степенью конверсии нефтяных остатков и величиной энтропии активации. Рекомендовано использовать кинетическую модель с распределенными параметрами при выборе режимов термических процессов переработки тяжелого нефтяного сырья и оценке степени их завершенности.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 12 назв.

УДК 665.63.048

**Активирование нефтяного сырья в процессах прямой перегонки** / Адель-Х-Рашид [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 55–57.

В работе исследовано влияние добавок экстрактов, полученных при селективной очистке масляных фракций N-метилпирролидоном и N-метилпирролидоном, содержащим 5% этилового спирта (или изопропилового спирта или ε-капролактама), на выход бензиновой и керосиновой фракций нефти при ее атмосферной перегонке и мальтенов при разделении остатка от перегонки с помощью растворителей. Показано, что ароматизированные добавки в процессе перегонки влияют на свойства нефтяных дисперсных систем.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 665.65:541.182

Грушова, Е. И. **Исследование свойств нефтяных дисперсных систем** / Е. И. Грушова, А. О. Шрубок, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 58–60.

На основе измерения оптической плотности различных по природе, происхождению нефтяных систем с применением фотоэлектроколориметрического метода определены параметры темных частиц их дисперсной фазы: удельная геометрическая поверхность и средний поверхностный диаметр частиц. Исследовано влияние степени разбавления мазута толуолом на степень дисперсности и концентрацию частиц дисперсной фазы. Установлено, что зависимость между коэффициентом разбавления и средним поверхностным диаметром частиц дисперсной фазы мазута нелинейна.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 12 назв.

УДК 665.772

Грушова, Е. И. **Утилизация асфальто-смолисто-парафиновых отложений: анализ состояния проблемы** / Е. И. Грушова, М. В. Рафальская, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 61–63.

Осуществлен анализ основных направлений утилизации асфальто-смолисто-парафиновых отложений, образующихся при добыче, перекачке и хранении нефти и остаточных нефтепродуктов. Показано, что из данных отходов можно извлекать парафиновые углеводороды с целью расширения сырьевой базы производства парафино-восковых защитных составов. Для извлечения парафинов целесообразно использовать экстракцию N-метилпирролидоном, содержащим ε-капролактam или изопропиловый спирт.

Ил. 2. Библиогр. – 12 назв.

УДК 667.621.6

Прокопчук, Н. Р. **Ресурсо- и энергосберегающие технологии производства и потребления лакокрасочных материалов** / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, Н. П. Побединская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 64–67.

Проведен анализ литературных данных по изготовлению лакокрасочных материалов (ЛКМ) и перспективам их производства в Республике Беларусь. Показано, что из всех видов ЛКМ наиболее быстрыми темпами развивается производство порошковых красок. При этом лидирующее место по объему производства занимают терморезистивные порошковые краски (эпоксиполиэфирные, полиэфирные, эпоксидные) благодаря высоким эксплуатационным и декоративным характеристикам покрытий, получаемых на их основе. Отражена роль добавок и растворителей в производстве ЛКМ.

Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 667.633.263.3

Николайчик, А. В. **Выбор оптимального способа введения углеродных наноматериалов в органоразводимые лакокрасочные материалы** / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 68–71.

Исследование посвящено разработке способов введения углеродных нанодобавок в лакокрасочные материалы и оценке влияния способов внедрения нанотрубок и наномалмазов в эмали на свойства лакокрасочных материалов и покрытий. Были выбраны оптимальные способы получения эмалей, содержащих наночастицы, для достижения наилучших показателей 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. Библиогр. – 1 назв.

УДК 691.57

**Изучение влияния изменения количественного и качественного состава пленкообразующей системы на свойства меламиналкидных автоэмалей и покрытий на их основе** / И. К. Лещинская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 72–76.

Характер реакций, протекающих при отверждении меламиналкидных лакокрасочных материалов, во многом определяет свойства получаемых покрытий. В связи с этим целью работы является изучение влияния состава пленкообразующей системы меламиналкидных лакокрасочных материалов на процесс формирования и свойства покрытий. Показано, что, изменяя качественный и количественный состав пленкообразующей системы, можно получать лакокрасочные покрытия с требуемыми свойствами при пониженной температуре сушки.

Табл. 5. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 691.57

**Комбинированный кислотный катализатор для меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки** / И. К. Лещинская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 77–81.

При необходимости использования низкотемпературной сушки, а также для получения покрытий с повышенной поверхностной твердостью в качестве катализатора применяют различные кислоты, растворимые в органических растворителях и совместимые с пленкообразователями. Тип и количество кислотного катализатора выбирают в зависимости от требуемых параметров отверждения и применяемой системы пленкообразователей. При создании меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки разработан комбинированный кислотный катализатор, подобран растворитель рабочего состава, определено «время жизни» «двухупаковочных» лакокрасочных композиций.

Табл. 9. Ил. 1. Библиогр. – 2 назв.

УДК 691.57

**Разработка рецептуры грунтовки ускоренной сушки** / А. Л. Шутова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 82–84.



Статья посвящена разработке рецептуры алкидной грунтовки ускоренной сушки с необходимыми технологическими и техническими показателями. Исследовано влияние качественного и количественного состава пигментной части и соотношения пигмент/пленкообразователь на время отверждения покрытий, их основные физико-механические свойства и стойкость покрытий к статическому действию дистиллированной воды, дизельного топлива и минерального масла. Повышение антикоррозионных свойств грунтовок достигается в результате комплекса действующих факторов: химические и электрохимические реакции, барьерный эффект наполнителя.

Табл. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 667.613.5

Моргулец, Е. Н. **Влияние органорастворимых пленкообразователей, пигментов и наполнителей на фунгитоксичность лакокрасочных покрытий** / Е. Н. Моргулец, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 85–88.

Изучено влияние связующих, пигментов и наполнителей на фунгитоксичность лакокрасочного покрытия. Установлено, что исследованные пленкообразователи не обладают способностью полностью ингибировать рост плесневых грибов. Введение пигментов и наполнителей в композицию на основе натуральной олифы оксоль марки ПВ повышает биозащитные свойства покрытий. Полуфабрикатные смолы ПСХ-ЛС, Ларофлекс, АкроХим, НЦ-218 и ПФ-283 со всеми исследуемыми пигментами и наполнителями не показали фунгитоксичных свойств. Пигментирование алкидных смол ПФ-060 и ГФ-01 незначительно варьировало биостойкость покрытий.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 667.633.2

Крутько, Э. Т. **Разработка новых высокоэффективных лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты металлических поверхностей изделий и конструкций** / Э. Т. Крутько, И. Н. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 89–91.

Статья посвящена разработке быстросохнущей алкидной эмали, защитных антикоррозионных водостойких покрытий на основе полиимидов и эпоксидных олигомеров для инженерного и гидротехнического оборудования, портовых сооружений, морской техники, эксплуатируемых в атмосферных условиях и подвергающихся температурным колебаниям, постоянному либо периодическому воздействию влаги и воды. По результатам исследований предложены композиции, позволяющие значительно снизить водопоглощение, увеличить адгезию и водостойкость сформированных защитных покрытий.

Табл. 2. Библиогр. – 1 назв.

УДК 539.199

Шуляк, И. В. **Использование теории разбавленных растворов полимеров для определения конформаций макромолекул в воде** / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 92–94.

Выполнены исследования температурной зависимости разбавленных водных растворов поливинилового спирта и полиэтиленгликоля. Определены характеристические вязкости и константы Хаггинса для данных систем и проанализированы зависимости характеристической вязкости и констант Хаггинса от температуры. Установлено, что взаимодействие в системе ПЭГ – вода по интенсивности превышает взаимодействие в системе ПВС – вода, однако при температурах 35–40°C наблюдается ослабление связей в системах полимер – растворитель, что, по-видимому, обусловлено разрывом водородных связей между молекулами воды и полимера и, соответственно, заklубливанием макромолекул. Определены молекулярные массы исследуемых образцов полимеров.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 678.073

Карпович, О. И. **Температурные зависимости вязкоупругих свойств вторичных термопластов и смесей на их основе** / О. И. Карпович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 95–97.

Исследованы температурные зависимости параметров вязкоупругости для некоторых вторичных термопластов, отходы которых образуются на предприятиях Республики Беларусь, и смесей на их основе. Определены температурные коэффициенты линейного расширения для этих термопластов. На основании полученных результатов рассчитаны деформации ползучести. Результаты исследований могут быть использованы при расчете режимов охлаждения в процессах формообразования изделий гибридной структуры из композиционных материалов на основе данных смесей полимеров.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 667.621.6:075.8

**Изучение возможности использования «Полирита» для создания нанокomпозиционных лакокрасочных материалов** / Е. Н. Жданук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 98–100.

Исследованы лакокрасочные материалы, полученные на основе меламиноформальдегидной смолы и отходов шлифовально-полировального производства при приготовлении оптических стекол. Определены оптимальные концентрации «Полирита» в пленкообразующих композициях, температуры отверждения полученных покрытий. Изучено влияние «Полирита» на физико-механические свойства покрытий, такие как твердость, прочность при ударе, адгезия к металлической подложке, стойкость к действию воды и агрессивным средам (серной кислоте, щелочи, бензину).

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.01:541.11

**Применение стабилизаторов при синтезе полиэтилентерефталата** / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII – С. 101–103.

Были синтезированы образцы полиэтилентерефталата с использованием различных стабилизаторов: Irgamod 295, Hostanox O3, Hostanox P-EPQ, Nylostab S-EED, триметилфосфат, триэтилфосфат, триэтилфосфоацетат. Стабилизаторы вводились в реакционную смесь после стадии перэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем. Эффективность действия стабилизаторов оценивалась по таким показателям, как удельная вязкость растворов полимера, цвет, содержание концевых карбоксильных и гидроксильных групп, энергия активации термоокислительной деструкции.

Табл. 2. Библиогр. – 1 назв.

УДК 677.494

**Чвиров, П. В. Теоретический и экспериментальный анализ процесса удаления растворителя из полиакрилонитрильного жгутового волокна, получаемого по водно-диметилформамидному методу** / П. В. Чвиров, Л. А. Щербина, Б. Э. Геллер // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 104–108.

Рассмотрена проблема промывки жгутовых волокнистых материалов применительно к технологическому процессу получения полиакрилонитрильного волокна по диметилформамидному методу. Показано, что протекание процесса промывки определяется закономерностями массопереноса растворителя и осадителя в гелевом волокне, сопровождаемого перестройками надмолекулярной структуры. Полученные выводы экспериментально подтверждены данными по изменению удельной поверхности волокна в процессе промывки. Изучено влияние температуры промывного раствора, продолжительности процесса и механических воздействий на протекание этого процесса. Полученные результаты были использованы при разработке стендового оборудования для моделирования работы промывного агрегата.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.042

**Попова, Л. А. Влияние наполнителей на стабилизационную устойчивость композиций полиэтилена** / Л. А. Попова, Н. Р. Прокопчук, В. В. Яценко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 109–112.

Целью данной работы являлось исследование устойчивости полимерных композиционных материалов к воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха. Особое внимание в работе уделено изучению изменения деформационно-прочностных свойств наполненных композиций ПЭ, подверженных длительному воздействию повышенной температуры. В данной работе были использованы дисперсные наполнители неорганической природы: мел марки Омукарб 2-UR и тальк марки Fintalk 2-UR, которые обладают хорошей совместимостью с полимерами. В результате негативного воздействия повышенной температуры в полимере происходят процессы термоокислительной деструкции и (или) структурирования. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям в эксплуатационных свойствах полимерного материала: теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой. Для замедления процессов деструкции в исследуемые композиции на стадии их приготовления вводилось вещество Irganox 1010, способствующее сохранению исходных свойств композиций. В статье описана эффективность действия Irganox 1010 в композициях, содержащих различные наполнители.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 678.067

**Ревяко, М. М. Анализ напряженного состояния изделий, получаемых методом ротационного формования** / М. М. Ревяко, Е. З. Хрол // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 113–117.

В статье приведены основные направления использования компьютерной техники в промышленности переработки пластических масс. Особое внимание уделено применению компьютеров со специализированным программным обеспечением при ротационном формовании на стадии разработки формуемого изделия. В работе при помощи программы CosmosWorks 2006, базирующейся на методе конечных элементов, произведен анализ напряженного состояния изделий в процессе их эксплуатации. Проанализированы как существующие, так и разрабатываемые конструкции изделий. В результате расчетов выбрана оптимальная конструкция изде-

лия, которая может длительное время эксплуатироваться, так как напряжения, возникающие в этом изделии при его нагружении, значительно меньше прочности полимерного материала. Полученные результаты легли в основу конструирования оснастки для получения изделия «Бак топливный» в ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий».

Ил. 6. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.675

Мануленко, А. Ф. **Безотходный процесс производства ориентированных изделий из полипропилена** / А. Ф. Мануленко, Н. Р. Прокопчук, А. В. Евсей // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 118–120.

Работа посвящена созданию безотходных экологически безопасных процессов производства технологических изделий из полимерных материалов. Показано, что введение в матричный полимер комплексных функционализированных модификаторов дает возможность повысить физико-механические свойства и стабилизировать технологические характеристики материала в процессе переработки. Это позволяет полностью использовать технологические отходы при производстве основной продукции, соответствующей всем требованиям нормативно-технологической документации, с сохранением высоких эксплуатационных характеристик.

Ил. 5. Библиогр. – 8 назв.

УДК 678.5-1

Кордикова, Е. И. **Перспективы использования композиционных материалов на основе текстильных отходов и вторичных термопластичных полимеров в качестве теплоизоляции** / Е. И. Кордикова, А. В. Спиглазов, В. П. Ставров // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 121–123.

Исследована возможность использования текстильных отходов в качестве наполнителя и разволокненной полипропиленовой мешковины в качестве связующего для изготовления теплоизоляционных материалов. Определены показатели теплофизических и механических свойств материала. Расчеты показали перспективность применения исследуемого материала для теплоизоляции труб. Изучено влияние фотоокислительного старения на показатели эксплуатационных свойств композиционного материала на основе полимерных отходов и вторичного текстильного сырья. Показана достаточная стабильность материала в исследованных диапазонах воздействия. Результаты могут быть использованы при разработке конструкции изделий, определении области и условий эффективного применения указанных материалов.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.06

Ставров, В. П. **Особенности конструкции изделий из композиционных материалов на основе текстильных отходов, перерабатываемых по методу пласт-формования** / В. П. Ставров, А. В. Спиглазов, Е. И. Кордикова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 124–126.

Исследована возможность переработки композиционных материалов на основе текстильных отходов и полипропиленовой мешковины в качестве связующего методом прессования расплавленной заготовки в охлаждаемой оснастке. Проанализированы направления возможного применения изделий из данного материала по его физико-механическим характеристикам, определены основные требования. Проработана возможность окраски поверхности и нанесения нетканых или тканых декоративных материалов в процессе формования изделий. Разработаны наиболее эффективные конструкции типовых изделий, даны рекомендации по исполнению отдельных элементов.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.027

**Технологическая схема и средства переработки текстильных отходов в изделия конструкционного назначения** / В. П. Ставров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 127–129.

Показана возможность переработки в формованные изделия композиций из текстильных бытовых отходов и полипропиленовой мешковины. Предложена технологическая схема прессования изделий конструкционного назначения, разработана конструкция основных элементов оборудования и оснастки. В результате экспериментальных исследований определены оптимальные режимы технологии формообразования изделий, отработана конструкция основных узлов оборудования. Технология обеспечивает экономически эффективную утилизацию текстильных бытовых отходов.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.01:539.37

Мозгалев, В. В. **Прогнозирование интенсивности старения эластомерных композиций по результатам динамического вдавливания** / В. В. Мозгалев // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 130–132.

Статья посвящена исследованию возможности оценки долговечности резиновых изделий по интенсивности их старения методом динамического вдавливания. Изучена чувствительность данного метода к процессам старения для резин на основе различных типов каучуков. На основе проведенных экспериментов проведено сравнение и обоснование результатов статических и динамических методов. Предложено с целью оценки долговечности резиновых изделий использовать выражения, вытекающие из формулы Журкова. Применение разработанной методики позволяет наиболее объективно и быстро оценивать качество резиновых изделий, критериями которого, несомненно, являются показатели долговечности. Благодаря очевидным преимуществам, предложенная методика может быть использована при входном контроле резиновых изделий на предприятиях.

Ил. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 678.01:539.37

**Исследование резин с различной степенью наполнения шунгитом методом динамического вдавливания** / В. В. Мозгалева [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 133–136.

Рассмотрены возможности метода динамического вдавливания в оценке степени наполнения шунгитом кристаллизующихся и некристаллизующихся резин при различных температурах. Выявлены особенности в поведении физико-механических показателей в зависимости от степени наполнения. Проведенные исследования показали хорошую чувствительность данного метода к изменению свойств как кристаллизующихся, так и некристаллизующихся резин при наполнении. Также выполнен анализ и дано обоснование полученных результатов. Показано, что применяемый метод чувствителен к количеству вводимого в рецептуру наполнителя шунгита и может быть использован для определения оптимума наполнения резин на основе кристаллизующихся и некристаллизующихся каучуков. Несомненными преимуществами данного метода являются отсутствие необходимости изготовления специальных образцов, что позволяет проводить измерения на готовых резинотехнических изделиях, а также мобильность, быстрота измерений и компьютерная обработка результатов.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 678.01

**Влияние технологических добавок на технические и адгезионные свойства системы «шинная резина – полиэфирный корд»** / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 137–139.

Проведено исследование возможности применения высокодисперсных технологических добавок в рецептурах каркасных резиновых смесей с целью повышения адгезионных свойств в системе «резина – полиэфирный корд». Введение всех типов технологических добавок приводит к некоторому снижению прочности связи резины с импортным полиэфирным кордом, исключение составляет силикатная добавка в дозировке 3 мас. ч.

Исследование прочности связи резины с полиэфирным кордом, изготовленным в ОАО «Гроднохимволокно», показало, что при введении алмазосодержащей шихты в эластомерную композицию с увеличением дозировки нанодобавки наблюдается повышение прочности связи. В случае углеродного наноматериала удовлетворительные результаты получены только при дозировке 0,1 мас. ч. (прочность связи остается на уровне образца сравнения), а при использовании силикатной добавки оптимальной дозировкой является 3 мас. ч.

Существенное увеличение показателя прочности связи резины с кордом, изготовленным в ОАО «Могилевхимволокно», наблюдается при применении углеродного наноматериала и алмазосодержащей шихты во всех исследуемых дозировках. Введение силикатной добавки способствует повышению прочности связи только при дозировке 3 мас. ч.

Табл. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.675

**Исследование влияния модифицированного углеродного наноматериала на свойства эластомерных композиций** / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 140–142.

Исследовано влияние состава модифицированного углеродного наноматериала на свойства эластомерных композиций. Установлено, что введение углеродного наноматериала, подвергнутого ультразвуковой обработке, в резиновые смеси на основе каучука СКИ-3 приводит к увеличению вязкости по Муни резиновых смесей и практически к незначительному изменению кинетики вулканизации, в частности происходит некоторое повышение оптимального времени вулканизации. В результате определения прочностных свойств вулканизатов выявлено, что введение исследуемых нанодобавок в определенных дозировках способствует улучшению физико-механических показателей резин, в то же время использование только остатка углеродного наноматериала позволяет несколько повысить сопротивление истиранию резин. На основании полученных данных установлены наиболее оптимальные дозировки углеродного наноматериала, которые будут использованы при исследовании наполненных производственных резиновых смесей.

Табл. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.762.213.453.2

Долинская, Р. М. **Использование каучуков специального назначения для создания термостойких резинотехнических изделий** / Р. М. Долинская, Т. Д. Сви́дерская, Е. И. Щербина // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 143–145.

Развитие современного машиностроения требует постоянного совершенствования уплотнительных устройств, обеспечивающих герметичность соединительных деталей машин и аппаратов. Производство уплотнительных изделий выдвигает ряд научно-технических проблем, связанных с их разработкой, изготовлением и увеличением надежности при их эксплуатации. В последние годы широко используются резиновые уплотнители для вращающихся элементов машин – эластомерные композиции на основе смесей каучуков. В работе исследовались физико-механические свойства эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного и акрилатного каучуков. Показано, что совмещение и совулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука с акрилатным каучуком дает возможность улучшить технологические и эксплуатационные свойства резиновых смесей.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.049

Долинская, Р. М. **Модификация бутадиен-нитрильного каучука кремнийорганическими соединениями** / Р. М. Долинская, Е. И. Щербина, Т. Д. Сви́дерская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 146–149.

В результате исследований было установлено, что модификация поверхности наполнителя кремнийорганическими соединениями позволяет изменить их свойства. Проведенные исследования показали, что введение модифицированных силикатных наполнителей приводит к улучшению всего комплекса физико-механических свойств как композиций, наполненных техническим углеродом, так и композиций, наполненных белой сажей. Полученные данные позволили разработать рецептуру и технологию изготовления эластомерных композиций с использованием силикатных модификаторов – наполнителей. Модифицирующее действие силикатного наполнителя, возможно, обусловлено взаимодействием функциональных групп наполнителей с активными группами каучука.

Табл. 5. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.065

**Этилен-пропиленовые каучуки для резинотехнических изделий** / Е. И. Щербина [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 150–152.

В работе проводились исследования, связанные с разработкой рецептур эластомерных материалов на основе каучуков специального назначения для изготовления шприцованных резинотехнических изделий. Изучено, что эффективность применяемой серной вулканизирующей системы оказывает существенное влияние на структуру образующейся сетки и свойства получаемых композиций. Показано, что наилучший комплекс физико-механических показателей достигается при использовании эластомерных композиций на основе этилен-пропиленового каучука.

Табл. 3. Библиогр. – 2 назв.

УДК 006.91-048.26:579.66.083.1.088.1:620.193.8

Антоновская, Л. И. **Оценка метрологических характеристик методики выполнения измерений «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям»** / Л. И. Антоновская, Н. И. Заяц, Н. А. Белясова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 153–157.

Разработан адсорбционно-титрометрический метод определения степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям. Проведено необходимое количество измерений для серии новых половолоконных ультрафильтрационных мембранных элементов, содержащих разные биоцидные добавки, получены зависимости, отражающие влияние биоцидных веществ в составе половолоконных ультрафильтрационных мембранных элементов на количество накопленной бактериями молочной кислоты. Установлены метрологические характеристики разработанной методики выполнения измерений (МВИ) по определению концентрации молочной кислоты в культуральной жидкости: погрешность, правильность, повторяемость и внутрилабораторная воспроизводимость. Разработан проект методики расчета неопределенности. В настоящее время МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям» проходит подтверждение пригодности в Белорусском государственном институте метрологии.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 4 назв.

УДК 614.484

Игнатенко, А. В. **Метод анализа численности и активности микроорганизмов на поверхности материалов** / А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 158–161.

Статья посвящена проблеме анализа содержания и состояния микроорганизмов на поверхности материалов. Цель работы – разработка экспресс-метода микробиологического анализа поверхности силикатных материалов.

Показано, что при иммобилизации на поверхности силикатных материалов физиологическая активность бактерий снижается в 1,5–4 раза по сравнению с жидкой средой и возрастает их устойчивость к термоинактивации. Предложен биокалориметрический метод оценки содержания и физиологической активности микроорганизмов на поверхности силикатных материалов с чувствительностью  $10^4$  кл./см<sup>2</sup>, линейным диапазоном 4 порядка, относительной погрешностью  $\pm 10\%$ . Способ позволяет в течение 1–2 ч определить численность бактерий и их физиологическую активность в свободном и иммобилизованном состояниях по удельной скорости тепловыделения микроорганизмов.

Ил. 4. Библиогр. – 4 назв.

УДК 612.51:631.461

Игнатенко, А. В. **Анализ влияния биоцидных веществ на поверхностную микрофлору** / А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 162–165.

Статья посвящена проблеме анализа действия биоцидов на микроорганизмы, находящиеся на поверхности материалов. Цель работы – разработка экспресс-метода оценки состояния микроорганизмов на поверхности материалов при воздействии антимикробных веществ. В результате выполненной работы показана возможность использования оптического способа, метода диффузии веществ в агар и способа биокалориметрии для оценки резистентности микроорганизмов к биоцидным веществам. Разработан биокалориметрический метод, позволяющий анализировать состояние микроорганизмов на поверхности силикатных материалов в течение 1–2 ч.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 628.355

**Особенности состава гидробионтов в аэротенках городских очистных сооружений** / Р. М. Маркевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 166–169.

Исследован состав биоценозов аэротенков очистных сооружений, функционирующих в режиме вытеснения с полным и частичным возвратом избыточного активного ила, с регенерацией и без регенерации ила; аэротенков-отстойников; биоблоков, включающих аэробные и анаэробные зоны. Выявлены различия структуры хлопка, видового состава и соотношения основных индикаторных групп организмов активного ила. Идентифицировано более 70 видов организмов. Создана электронная база данных «Активный ил».

Ил. 7. Библиогр. – 6 назв.

УДК 579.852.11:577.121:666.03

Куис, Л. В. **Выделение, фракционирование и анализ экзополисахаридов *Bacillus mucilaginosus*** / Л. В. Куис, Р. М. Маркевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 170–173.

Цель данного этапа исследований заключалась в выделении, очистке, фракционировании и изучении экзополисахаридов *Bacillus mucilaginosus*. Культивирование проводили на синтетической питательной среде. Для анализа применяли гель-хроматографию, ионообменную хроматографию, метод определения карбоксильных групп по Вильсон и ИК-спектrophотометрию. Исследуемый полисахарид имеет сложный состав и большую молекулярную массу, он содержит две фракции: F1 и F2. Результаты определения карбоксильных групп по Вильсон и ИК-спектrophотометрии подтверждают присутствие карбоксильных групп во фракции F2.

Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 579.861

Леонтьев, В. Н. **Роль цитохром Р-450-зависимых монооксигеназных ферментных систем бактерий рода *Pseudomonas* в биотрансформации и биодеградации ксенобиотиков** / В. Н. Леонтьев, О. С. Игнатовец, Т. И. Ахрамович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 174–177.

Представлены результаты исследований трансформации и деградации ксенобиотиков монооксигеназной ферментной системой бактерий рода *Pseudomonas*. Определены активности оксидоредуктаз и содержание цитохромов Р-450 и b<sub>5</sub> в клетках бактерий, выращенных на разных субстратах. Цитохром Р-450-содержащая монооксигеназная ферментная система бактерий рода *Pseudomonas* состоит из четырех компонентов: НАДФН·Н<sup>+</sup>-цитохром Р-450-редуктазы, НАДН·Н<sup>+</sup>-цитохром b<sub>5</sub>-редуктазы, цитохромов b<sub>5</sub> и Р-450. По результатам исследований сделан вывод о ключевой роли Р-450-зависимой монооксигеназной системы бактерий рода *Pseudomonas* в процессах трансформации алкенов и деградации сим-триазиновых ксенобиотиков.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 12 назв.

УДК 631.547:581.19:633.521

**Молекулярно-генетический анализ целлюлозосинтаз, экспрессирующихся в различных органах растений льна-долгунца** / Д. В. Галиновский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 178–182.

Филогенетический анализ HVRII-областей *CesA*-генов показал, что данная область целлюлозосинтаз является классоспецифическим регионом. Нами были использованы разработанные X. Liang и С. Р. Joshi подходы с модификациями для анализа целлюлозосинтаз у льна-долгунца. В качестве растительного материала мы использовали стебли льна-долгунца сорта Блакит (Беларусь) на стадии быстрого роста. Мы амплифицировали HVRII-фрагмент размером ~600 п. н. на кДНК, которую синтезировали на РНК, выделенной из стеблей льна-долгунца. После этого мы клонировали полученный фрагмент в плазмидный вектор в бактерии *E. coli*. Для секвенирования было отобрано 113 штаммов, плазмиды которых несли вставку. Из этих 113 вариантов мы секвенировали несколько плазмид, которые показали гомологию (80%) с HVRII-областью *CesA1*-гена *Populus tremula* × *Populus tremuloides*, а также 67%-ную идентичность с HVRII-областью *CesA4*-гена *Arabidopsis thaliana*.

Ил. 7. Библиогр. – 5 назв.

УДК 543.544.32:541.632

**Идентификация и определение оптически активных компонентов эфирного масла *Coriandrum sativum* L.** / Н. А. Коваленко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 183–187.

Представлены результаты газохроматографического анализа эфирного масла кориандра посевного *Coriandrum sativum* L. из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси с использованием капиллярных неполярной и хиральной колонок. Определен компонентный состав эфирного масла кориандра посевного, выращенного в условиях Республики Беларусь. Показано, что для эфирного масла характерен энантиомерный избыток 1R(+)- $\alpha$ -пинена и 3R(+)-линалоола. Энантиомеры лимонена представлены в практически равных концентрациях. Установлено, что характер распределения энантиомеров  $\alpha$ -пинена, лимонена и линалоола не зависит от сроков хранения эфирного масла.

Табл. 4. Ил. 6. Библиогр. – 10 назв.

УДК 547.915+541.67

**Исследование методом ЯМР распределения жирных кислот в глицеридах растительных масел** / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 188–191.

В результате исследований определен состав триглицеридов жирных кислот масел, производимых предприятиями Республики Беларусь и поставляемых по импорту. Методом ЯМР-спектроскопии установлено пространственное строение триглицеридов, а также определено содержание свободных жирных кислот и соотношение между жирными кислотами и их эфирами в различных маслах.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 664.8.03

**Исследование окислительно-восстановительного потенциала  $E_h$  как барьерного фактора пищевых продуктов** / Т. М. Шачек, З. Е. Егорова, С. И. Аверина // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 192–195.

Микробиологическая стойкость и безопасность пищевых продуктов обеспечивается посредством комбинации барьеров, которые не могут преодолеть микроорганизмы. Самыми важными барьерами, обычно используемыми для сохранения пищевых продуктов, являются температура, активность воды, кислотность (pH), окислительно-восстановительный потенциал ( $E_h$ ), консерванты и конкурирующая микрофлора. В данной статье представлены экспериментальные данные по определению окислительно-восстановительного потенциала ( $E_h$ ) в консервах из овощей и фруктов, в том числе хранившихся при стандартной и повышенной температурах окружающей среды.

Табл. 5. Ил. 4. Библиогр. – 14 назв.

УДК 631.547:581.19:633.521

**Сравнительный анализ количественных признаков льна культурного (*Linum usitatissimum* L.) с использованием компьютерной морфометрии** / С. И. Вакула [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 196–200.

Исследованы метрические характеристики элементарных волокон 22 сортов льна культурного и количественные признаки семян 25 образцов льна-кудряша. Компьютерный анализ изображений, полученных при электронной микроскопии образцов волокна и сканировании семян льна, эффективен для идентификации количественных морфологических различий, а также удобен для сравнительного анализа и скрининга уникальных генотипов. Установлены корреляционные связи линейных характеристик семян и элементарных волокон льна культурного с критериями семенной продуктивности и содержанием волокна. Проведена классификация образцов по исследованным признакам. Выявлены перспективные доноры хозяйственно ценных признаков.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 12 назв.

УДК 631.547.1:581.19:633.521

**Семена льна масличного сорта Солнечный – источник биологически активных веществ** / Е. В. Феськова, В. Н. Леонтьев, В. В. Титок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 201–203.



Исследованы семена льна масличного сорта Солнечный урожая 2006 г. из коллекции Института генетики и цитологии НАН Беларуси и опытная партия фитопрепарата на основе лигнанов из семян льна масличного сорта Солнечный. В семенах льна масличного определили содержание SDG, жирных кислот, масла, белка, минеральных компонентов. Проведенные исследования показали, что сорт льна масличного Солнечный обладает оптимальным соотношением ненасыщенных жирных кислот и SDG. Были проведены исследования противоопухолевой активности фитопрепарата. Установлено, что под действием SDG количество аденом в легких мышей уменьшилось на 24,4%.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 631.547:581.19:633.521

**Изучение эффективности метода определения активности эндо- $\beta$ -1,4-глюканазы в растениях льна-долгунца** / Д. А. Дубарь [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 204–206.

Описаны основные методы определения активности эндо- $\beta$ -1,4-глюканаз микроорганизмов, проведен чашечный тест с использованием растительных экстрактов льна-долгунца сорта К-65. Показана необходимость предварительной очистки белкового экстракта от побочных веществ. Изучены основные методы очистки белков. Подобран наиболее подходящий метод очистки – гель-фильтрация с использованием геля Sephadex G100.

Ил. 2. Библиогр. – 15 назв.

УДК 631.547.1:581.19:633.521

**Феськова, Е. В. Комплексная переработка семян льна масличного** / Е. В. Феськова, В. Н. Леонтьев, И. М. Жарский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 207–209.

Исследованы семена льна масличного. Разработана схема комплексной переработки семян льна масличного. Данная переработка заключается в предварительном отделении семядолей от оболочек с последующим получением льняного масла путем отжима семядолей. Жом, образующийся после отжима масла, обезжиривается и может быть использован для получения льняных каш, богатых белками, витаминами и минералами. Фракция оболочек после удаления остаточного количества масла и полисахаридов высушивается, гранулируется либо перемалывается и применяется для изготовления фитопрепарата на основе лигнана, обладающего антиаллергенными и антиоксидантными свойствами. Полисахариды могут быть использованы в хлебопечении.

Ил. 1. Библиогр. – 12 назв.

УДК 665.3:665.12

**Изучение липидов семян яблок и ягод физико-химическими методами** / А. Н. Волкович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 210–214.

Жиры растительного происхождения – один из основных источников полиненасыщенных жирных кислот, которые относятся к незаменимым компонентам питания и определяют биологическую эффективность жира. Поскольку ни один из природных жиров не имеет идеального жирнокислотного состава, то активно ведется поиск новых источников получения специфических жирных кислот. В данной работе представлены результаты исследования жирнокислотного состава масла из семян некоторых сортов яблок и ягод. Показано высокое содержание линолевой кислоты в семенах яблок (около 60%) и линоленовой кислоты в семенах ягод (14,6–27,9%), определенное методами газовой хроматографии и ЯМР-спектроскопии.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 664.6

**Шачек, Т. М. Статистический контроль качества в пищевой промышленности** / Т. М. Шачек, Е. Н. Богдан, С. Г. Травкина // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 215–219.

Статистические методы управления качеством занимают особое место в решении ряда задач производственного контроля, а именно обеспечения прослеживаемости характеристик продукции, в том числе пищевой, и оперативного регулирования технологического процесса ее изготовления. В данной статье представлены результаты определения работоспособности и стабильности производства хлеба на основе статистического анализа характеристик технологического процесса его изготовления. Результаты экспериментальных значений конечной кислотности и влажности теста были статистически обработаны и представлены в виде X- и R-контрольных карт. Их анализ позволил установить особые причины (неслучайные), которые негативно воздействуют на процесс производства рассматриваемой продукции.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 16 назв.

УДК 663.241+543

**Особенности коньяков Франции, импортируемых в Республику Беларусь** / В. П. Курченко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 220–225.

Объяснена необходимость выделения коньячной продукции французских производителей в отдельную группу для осуществления анализа их ассамблирования. Приведены данные по компонентному составу летучей и нелетучей

чей фракций коньяков завода Camus La Grande Margue, S.A. По соотношениям исследованных компонентов оценена принадлежность продукции к конкретному производителю методом корреляционного анализа.

Табл. 5. Ил. 1. Библиогр. – 14 назв.

УДК 664.64.016.76

Травкина, С. Г. **Изменение состава микробиоты зернового сырья в процессе производства хлеба заварных сортов** / С. Г. Травкина, З. Е. Егорова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 226–231.

Изучен количественный и видовой состав микробиоты зернового сырья и изменение его в процессе производства хлеба заварных сортов. Источниками контаминации готовой продукции являются сырьевые ингредиенты, нарушение технологических режимов переработки зернового сырья. В полуфабрикатах, помимо полезных микроорганизмов, обнаружены спорообразующие бациллы – возбудители «картофельной болезни» хлеба. Микроорганизмы, способные вызвать «картофельную болезнь» хлеба, остаются жизнеспособными, несмотря на высокие температурные режимы процесса выпечки, тем самым вызывая порчу готовой продукции.

Табл. 5. Ил. 4. Библиогр. – 12 назв.

УДК 637.05:637.07:537.35

Буцкий, В. В. **Применение кондуктометрических методов для контроля качества пищевых продуктов** / В. В. Буцкий, С. С. Ветохин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 232–235.

Данная статья посвящена изучению возможностей кондуктометрического метода исследований. Актуальность метода заключается в возможности использования его для определения фальсификации пищевых продуктов. В статье описаны параметры, влияющие на точность метода. Приведена классификация существующих электролитических ячеек, показаны их преимущества и недостатки, указаны особенности и сложности при измерении электропроводности вязких образцов. Приведены графики зависимости электропроводности молока от концентрации фальсифицирующих добавок. Предложена конструкция для измерения электропроводности таких продуктов, которая позволит расширить область применения метода.

Ил. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 543.3:544.35

Ветохин, С. С. **Метод точки росы при измерении активности воды в жидкостях** / С. С. Ветохин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 236–238.

Данная статья посвящена рассмотрению такой актуальной на сегодняшний день проблемы, как определение параметра активности воды в продуктах питания, поскольку этот показатель обеспечивает более точную информацию по сравнению с общей влажностью в отношении микробиологической, химической и ферментной стабильности скоропортящихся веществ. Изучены методы определения влажности, применявшиеся ранее, и наиболее перспективные способы, используемые сейчас. Более подробно рассмотрен метод точки росы, который применяется во многих приборах. Изложены особенности использования способа при измерении активности воды в жидкостях. Также указаны недостатки метода и пути их устранения.

Табл. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 628.356.39+674.59

Ручай, Н. С. **Анаэробная биологическая очистка сточной воды производства древесноволокнистых плит** / Н. С. Ручай, М. В. Рымовская, Е. В. Марьина // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 239–241.

Исследован процесс очистки сточной воды производства древесноволокнистых плит в анаэробных биореакторах со спонтанно развивающимися микроорганизмами. Показано, что в биореакторе протекают процессы микробиологической деструкции растворенных загрязнений и флокуляционного осаждения взвешенных веществ при участии экзополисахаридов бактериальных клеток, что обеспечивает возможность снижения уровня загрязненности сточной воды по показателю ХПК на 70–90% при удельной производительности биореактора 2,2 кг ХПК/(м<sup>3</sup> · сут).

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 628.356.39

**Биологическое удаление из сточных вод азота и фосфора в аэротенках Минской очистной станции аэрации** / Р. М. Маркевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 242–246.

В настоящей статье представлены результаты исследования работы классического четырехсекционного аэротенка и аэротенка с чередующимися аноксидными и аэробными зонами Минской очистной станции аэрации по показателям аммонийного и нитратного азота, общего фосфора, растворенного кислорода. Показана зависимость интенсивности процессов обмена азота и извлечения фосфора по зонам секций аэротенков.

Проанализированы биохимические процессы удаления соединений азота и фосфора из сточной воды. Рекомендованы технологические мероприятия для улучшения удаления азота и фосфора в аэротенке с зональной подачей кислорода.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 676.02

Шевчук, М. О. **Исследование молекулярно-массового распределения некоторых видов целлюлозы** / М. О. Шевчук, Е. П. Шишаков, В. Н. Докучаев // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 247–250.

Исследовано молекулярно-массовое распределение образцов целлюлозы производства США, Бразилии, Российской Федерации. Установлено, что образцы целлюлоз США характеризуются высоким содержанием высокомолекулярных фракций, образцы целлюлоз Российской Федерации полифракционны, образцы целлюлоз Бразилии имеют ярко выраженный пик на дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения, приходящийся на целлюлозу со степенью полимеризации 600–800.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 5 назв.

УДК 544.773.32.023.5.0,32.13:537

**Получение и свойства стеариновых эмульсий** / Ж. В. Бондаренко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 251–253.

Изучены физические и химические свойства стеариновых эмульсий, полученных в лабораторных условиях диспергационным методом по способу «горячий/горячий». В качестве эмульгаторов в эмульсиях выступали мыла, образующиеся при добавлении в систему растворов гидроксида калия. Установлено, что наиболее устойчивыми высокодисперсными системами являются эмульсии, полученные при расходе гидроксида калия в интервале 0,08–0,12 г/г стеарина. Показана практическая возможность использования стеариновых эмульсий как основы крема для лица, крема для бритья, крем-пудры и других косметических продуктов.

Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 676.024.7

**Влияние содержания электролитов на потенциал протекания гидродисперсий минеральных наполнителей** / П. А. Чубис [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 254–258.

Изучено влияние содержания электролитов на потенциал протекания гидродисперсий минеральных наполнителей. Получено, что максимальная перезарядка частиц мела достигается при содержании сульфата алюминия в дисперсной системе 9 мас. % от наполнителя и полиоксихлорида алюминия 8,5 мас. % от наполнителя. Максимальная перезарядка частиц каолина получается при содержании сульфата алюминия 5,2 мас. % от наполнителя и полиоксихлорида алюминия 9 мас. % от наполнителя.

Установлено, что присутствие в системе гидродисперсии модифицированной канифоли (МК) смещает максимум потенциала протекания в сторону повышенного содержания электролита в дисперсной системе. Так, для достижения максимального заряда частиц мела в присутствии МК содержание электролита должно находиться в пределах 11–15 мас. % от наполнителя, а каолина – 8–12 мас. % от наполнителя. Гидродисперсии МК по влиянию на уменьшение абсолютного значения потенциала протекания дисперсных систем располагаются в следующей последовательности: ТМАС-3Н > ТМ > ЖМ.

Ил. 6. Библиогр. – 11 назв.

УДК 676.017.28.3

**Влияние процесса размола бумажной массы на свойства клееных видов бумаги и картона** / А. А. Драпе-за [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 259–262.

При производстве бумаги и картона размол волокнистых полуфабрикатов относится к наиболее энергоемким технологическим операциям, так как потребляет до 90% общего расхода энергии. Поэтому необходимо найти оптимальные зависимости качества продукции при минимальных затратах на размол.

Целью работы является установление зависимостей влияния степени помола на прочность и гидрофобность образцов клееных видов бумаги и картона. В ходе эксперимента получено, что при использовании в качестве проклеивающего вещества гидродисперсии модифицированной канифоли ТМВС-2Н можно уменьшить степень помола волокнистых полуфабрикатов без потери качества, при этом затраты на электро-энергию снижаются на 5–10%.

Ил. 8. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.026

Жолнерович, Н. В. **Особенности применения макулатурного сырья в композиции мешочных видов бумаги** / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная, Е. А. Куис // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 263–265.

Статья посвящена изучению свойств мешочной бумаги, проклеенной в нейтральной среде в присутствии упрочняющих добавок, изготовленной из бисульфитной целлюлозы и макулатуры. 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 макулатуры в сочетании с бисульфитной целлюлозой в соотношении 60–40 и 40–60% соответственно, а также упрочняющей добавки «Melapret» в количестве 0,8% от а. с. в. приводит к увеличению прочности бумаги и позволяет достичь поглощения энергии при разрыве 47,7 Дж/м<sup>2</sup>, разрывной длины 6485 м, модуля Юнга 3,5 ГПа и жесткости при разрыве 534,9 кН/м. Полученные данные могут быть использованы при совершенствовании технологии изготовления упаковочных видов бумаги и картона.

Табл. 2. Библиогр. – 2 назв.

УДК 663.1:631.363

Погорелова, Ю. Н. **Новые направления использования свекловичного жома в Республике Беларусь** / Ю. Н. Погорелова, Ж. В. Бондаренко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 266–269.

Рассмотрены новые направления использования свекловичного жома в Республике Беларусь. Показано, что путем биоконверсии способом твердофазной ферментации с применением ассоциации мицелиальных грибов *Aspergillus sp.* ТБ 03 и *Trichoderma viride* возможно получить углеводно-белковую кормовую добавку с содержанием сырого протеина до 19%. Исследован процесс получения пектина и установлены параметры его проведения: температура 70°C, pH 1,0–1,1, серная кислота в качестве экстрагента. При этом выход пектина из сырья составляет до 20–26%, а степень этерификации – 55%.

Табл. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.024.7

**Исследование влияния технологических факторов и породного состава сырья на свойства топливных гранул** / Н. И. Ермоленко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 270–273.

В статье решена проблема утилизации отходов древесины лиственных пород за счет применения их в качестве сырья для производства топливных гранул. Исследовано влияние технологических факторов на свойства получаемых древесных топливных гранул. Изучена взаимосвязь между показателями технологического процесса их получения и породным составом древесного сырья, а также физико-механическими свойствами, теплотой сгорания, зольностью. Установлены наилучшие технологические параметры изготовления топливных гранул: температура 125–135°C, давление 10,0–12,5 МПа, продолжительность процесса прессования 4 мин, влажность материала 10–18%. Показано, что древесные отходы лиственных пород не уступают отходам хвойных пород при их использовании для изготовления топливных гранул, обеспечивают достаточные физико-механические показатели (прочность гранул при сжатии 3,4 МПа) и высокие топливные характеристики (теплота сгорания 17,49–20,6 МДж/кг и зольность 0,84–1,21%).

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 5 назв.

УДК 676.18; 676.189

**Современные виды и свойства волокнистых полуфабрикатов высокого выхода** / Е. В. Дубоделова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 274–278.

В статье проведен анализ научно-технической литературы, который показал, что в настоящее время мировые темпы роста объемов производства волокнистых полуфабрикатов высокого выхода намного опережают таковые в производстве целлюлозы, что связано с расширением области их применения. Дана классификация волокнистых полуфабрикатов высокого выхода. Рассмотрены особенности ультраструктуры древесных волокон и фракционного состава волокнистых полуфабрикатов высокого выхода. Показано, что одним из перспективных видов волокнистых полуфабрикатов высокого выхода является ХТММ.

Библиогр. – 22 назв.

УДК 536.662

**Исследование состава и топливных характеристик соломы и древесных гранул** / Е. В. Дубоделова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 279–281.

В данной статье представлены результаты исследований топливных характеристик различных видов растительного сырья, применяемого для производства топливных гранул. Для объяснения полученных показателей проведено определение химического состава отдельных пород лиственной и хвойной древесины и соломы. Установлено, что альтернативой древесине хвойных пород, используемой для получения топливных гранул, могут выступать отходы малоценной древесины мягколиственных пород, широко произрастающей на территории Республики Беларусь, а также твердые отходы переработки сельскохозяйственной продукции, например солома. Данные виды сырья, обладающие сравнительно небольшой исходной влажностью, обеспечивают высокую теплоту сгорания (15,0–20,6 МДж/кг) и достаточный уровень зольности (0,3–8,7%). Внедрение в промышленное производство топливных гранул новых видов растительного сырья не требует существенных изменений технологического процесса.

Табл. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 676.2.024.74.044:547.458.61

Горжанов, В. В. **Повышение потребительских свойств бумаги для печати поверхностной проклейкой комбинированными составами** / В. В. Горжанов, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 282–284.

Показаны особенности использования комбинированных составов для поверхностной проклейки в промышленных условиях. Определено влияние параметров технологического процесса производства бумаги на количество связующего, нанесенного в клеильном прессе: количества вещества для массовой проклейки, сухости бумажного полотна до клеильного пресса и температуры проклеивающего состава. Показано, что применение комбинированных составов позволяет получать бумагу для печати, обладающую улучшенными печатными свойствами: высокой воспроизводимостью мелких элементов и тонких штриховых рисунков, низкой линейной деформацией бумаги, что дает возможность ей конкурировать с лучшими зарубежными образцами.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.22.026.74:[549.74:676.014.44]

Пенкин, А. А. **Использование модифицированного мраморного кальцита в технологии специальных видов бумаги для печати** / А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 285–289.

Разработан промышленный способ модифицирования карбонатного наполнителя (мраморного кальцита раствором катионного крахмала) и технология применения полученного продукта в композиции специальных видов бумаги для печати.

Опытно-промышленные испытания технологии применения модифицированного наполнителя в композиции специальной бумаги для печати, проведенные на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси, показали повышение белизны бумаги с 80,5 до 84,5%, увеличение оптической плотности оттиска с 1,27 до 1,43 Б, повышение гладкости бумаги с 50 до 67 с и улучшение показателей разрешающей способности бумаги с 58 до 51 мкм, выделяющей способности в негативе с 27 до 20 мкм и воспроизведения шрифтов на 0,3–0,5 пт, как в негативе, так и в позитиве. Модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом привело к увеличению степени удержания наполнителя с 55,6 до 87,7% и зольности бумаги с 6,2 до 9,7% при одновременном повышении показателя сопротивления излому с 149 до 264 ч. д. п.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 676.22.026.74:[549.74:676.014.44]

Пенкин, А. А. **Применение карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для печати** / А. А. Пенкин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 290–293.

Проведено модифицирование природных карбонатных наполнителей для бумаги в виде мела и мраморного кальцита растворами следующих катионных крахмалов: низкомолекулярным ( $M_w = 615\,690$  г/моль) со степенью замещения 0,035 моль/моль (марки «Hi-Cat C 323 А») и высокомолекулярным ( $M_w = 1\,089\,400$  г/моль) со степенью замещения 0,035 и 0,047 моль/моль (марок «Amylofax PW» и «Amylofax HS» соответственно).

Исследовано влияние параметров процесса модифицирования карбонатных наполнителей на их гранулометрические характеристики, электрокинетические и оптические свойства. Установлено, что модифицирование мела низкомолекулярным катионным крахмалом ( $M_w = 615\,690$  г/моль) со степенью замещения 0,035 моль/моль вызывает перезарядку его частиц с  $-16,7$  до  $+9,0$  мВ, а мраморного кальцита – повышение их положительного  $\xi$ -потенциала с  $+4,7$  до  $+12,7$  мВ. При этом наименьший радиус частиц  $r_n$  мела увеличивается с 5,1 до 10,3–25,7 мкм (в 2–5 раз) и мраморного кальцита – с 5,5 до 9,2–18,7 мкм (в 1,7–3,4 раза) в зависимости от вида используемого катионного крахмала. Оптические свойства карбонатных наполнителей под действием катионного крахмала остаются практически неизменными.

Опытно-промышленные испытания, проведенные в производственных условиях на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака, показали, что модифицирование карбонатных наполнителей катионным крахмалом способствует повышению показателей белизны (для мела с 80,8 до 81,7%, для мраморного кальцита с 80,5 до 84,5%) и сопротивления бумаги излому (для мела с 287 до 321 ч. д. п., для мраморного кальцита с 149 до 264 ч. д. п.) при одновременном увеличении степени удержания мела с 69,7 до 82,3% и мраморного кальцита с 55,6 до 87,7%.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.04.046

**Влияние бинарных систем вспомогательных химических веществ на свойства волокнистых суспензий** / А. В. Костюкевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 294–297.

Целью работы является изучение влияния вспомогательных химических веществ на показатели качества бумаги для печати с различным композиционным составом по волокну. Установлено, что очевидные различия в эффектах от введения бинарных систем ВХВ («ПОХА + АПАА» и «КПАА + бентонит») в волокнистые суспензии с различным композиционным составом подтверждают литературные данные об осуществлении процессов

флокулообразования по двум различным механизмам. Эффект от применения любой из использованных бинарных систем ВХВ («ПОХА + АПАА» и «КПАА + бентонит») напрямую зависит от композиционного состава бумажной массы по волокну. Бинарная система «КПАА + бентонит», реализуя процесс флокуляции по принципу «мостик – мозаика», приводит к повышению показателей качества образцов бумаги для печати лишь при применении в композиции менее 20% макулатурного волокна.

Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 676.15

Кашин, А. Н. **Влияние скорости вращения ротора дисковой мельницы на затраты энергии при размоле** / А. Н. Кашин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 298–302.

Приведены теоретические основы размола целлюлозы на дисковых мельницах с металлической garniturой. Описаны и классифицированы факторы процесса размола. Особое внимание уделено такому фактору процесса размола, как частота вращения ротора мельницы. Определена цель проводимых исследований. Дана характеристика изменяемых и контролируемых в ходе эксперимента факторов. Рассмотрены некоторые особенности бумаги с водяными знаками и возможные затруднения при ее производстве. Описана лабораторная установка, на которой проводились эксперименты. Приведены данные, полученные после выполнения исследований. Сделаны выводы по влиянию каждого переменного фактора на конечный результат. Наиболее подробно рассмотрено воздействие частоты вращения ротора мельницы на параметры размолотой целлюлозы и затраты энергии при размоле. В заключении обобщены основные результаты и сделаны выводы.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

# СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                    |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ .....</b>                                                                                                                                                         | <b>3</b> |
| Безбородов В. С., Лапаник В. И., Сосновский Г. М. Химия жидкокристаллических соединений .....                                                                                                                                      | 3        |
| Безбородов В. С., Лапаник В. И. Жидкокристаллические соединения с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии .....                                                                                                | 8        |
| Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Изучение реакции 1,4-присоединения нитрометана к 4-метоксифенил(циклопент-1-енил)метанолу .....                                                                                      | 14       |
| Антоневич И. П., Нестерова С. В. Каталитическое гидрирование ряда 3-арил- и 3-алкилциклопентеноизоксазолинов .....                                                                                                                 | 18       |
| Прохорович К. Н., Бекиш А. В. Синтез диастереомерно обогащенных аттрактантов обыкновенного и рыжего сосновых пилильщиков с использованием радикальных реакций на ключевых стадиях .....                                            | 22       |
| Михаленок С. Г. Изучение реакции циклоприсоединения бензилазида к <i>кросс</i> -сопряженному эпоксиенону .....                                                                                                                     | 27       |
| Флюрик Е. А., Леонтьев В. Н. Кинетика и катализ окисления меркаптанов .....                                                                                                                                                        | 30       |
| Флейшер В. Л. Исследование процесса жидкофазного окисления $\alpha$ -пинена кислородом воздуха .....                                                                                                                               | 35       |
| Ламоткин А. И., Ламоткин С. А., Колногоров К. П., Чернышева Т. В. Определение оптимальных условий получения кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты .....                                                                    | 39       |
| Гулевич А. Л., Кийко Т. Н. Повышение селективности экстракционно-фотометрического определения трихлорацетат-ионов .....                                                                                                            | 43       |
| Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Грушова Е. И. Термический анализ тяжелых нефтяных остатков ОАО «Нафтан» .....                                                                                                                       | 46       |
| Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Грушова Е. И. Применение кинетической модели с распределенными параметрами для описания термодеструкции тяжелых нефтяных остатков .....                                                             | 50       |
| Адель-Х-Рашид, Шариф-С-Ашраф, Грушова Е. И., Шрубок А. О. Активирование нефтяного сырья в процессах прямой перегонки .....                                                                                                         | 55       |
| Грушова Е. И., Шрубок А. О., Юсевич А. И. Исследование свойств нефтяных дисперсных систем .....                                                                                                                                    | 58       |
| Грушова Е. И., Рафальская М. В., Юсевич А. И. Утилизация асфальто-смолисто-парафиновых отложений: анализ состояния проблемы .....                                                                                                  | 61       |
| Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т., Побединская Н. П. Ресурсо- и энергосберегающие технологии производства и потребления лакокрасочных материалов .....                                                                                | 64       |
| Николайчик А. В., Прокопчук Н. Р. Выбор оптимального способа введения углеродных наноматериалов в органорастворимые лакокрасочные материалы .....                                                                                  | 68       |
| Лещинская И. К., Шутова А. Л., Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р. Изучение влияния изменения количественного и качественного состава пленкообразующей системы на свойства меламиналкидных автоэмалей и покрытий на их основе ..... | 72       |
| Лещинская И. К., Шутова А. Л., Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р. Комбинированный кислотный катализатор для меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки .....                                                           | 77       |
| Шутова А. Л., Лещинская И. К., Моргулец Е. Н., Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р. Разработка рецептуры грунтовки ускоренной сушки .....                                                                                            | 82       |
| Моргулец Е. Н., Прокопчук Н. Р., Гончарова И. А. Влияние органорастворимых пленкообразователей, пигментов и наполнителей на фунгитоксичность лакокрасочных покрытий .....                                                          | 85       |
| Крутько Э. Т., Прокопчук И. Н. Разработка новых высокоэффективных лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты металлических поверхностей изделий и конструкций .....                                                      | 89       |
| Шуляк И. В., Грушова Е. И. Использование теории разбавленных растворов полимеров для определения конформаций макромолекул в воде .....                                                                                             | 92       |
| Карпович О. И. Температурные зависимости вязкоупругих свойств вторичных термопластов и смесей на их основе .....                                                                                                                   | 95       |



|                                                                                                                                                                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Жданук Е. Н., Галеева Ж. Н., Жарская Т. А., Крутько Э. Т.</b> Изучение возможности использования «Полирита» для создания нанокмпозиционных лакокрасочных материалов.....                                                  | 98         |
| <b>Прокопчук Н. Р., Казаков П. П., Евсей А. В., Можейко Ю. М., Рабушко Е. А., Бабич Н. В.</b> Применение стабилизаторов при синтезе полиэтилентерефталата.....                                                               | 101        |
| <b>Чвириков П. В., Щербина Л. А., Геллер Б. Э.</b> Теоретический и экспериментальный анализ процесса удаления растворителя из полиакрилонитрильного жгутового волокна, получаемого по водно-диметилформамидному методу ..... | 104        |
| <b>Попова Л. А., Прокопчук Н. Р., Яценко В. В.</b> Влияние наполнителей на стабилизационную устойчивость композиций полиэтилена .....                                                                                        | 109        |
| <b>Ревяко М. М., Хрол Е. З.</b> Анализ напряженного состояния изделий, получаемых методом ротационного формования .....                                                                                                      | 113        |
| <b>Мануленко А. Ф., Прокопчук Н. Р., Евсей А. В.</b> Безотходный процесс производства ориентированных изделий из полипропилена .....                                                                                         | 118        |
| <b>Кордикова Е. И., Спиглазов А. В., Ставров В. П.</b> Перспективы использования композиционных материалов на основе текстильных отходов и вторичных термопластичных полимеров в качестве теплоизоляции .....                | 121        |
| <b>Ставров В. П., Спиглазов А. В., Кордикова Е. И.</b> Особенности конструкции изделий из композиционных материалов на основе текстильных отходов, перерабатываемых по методу пласт-формования.....                          | 124        |
| <b>Ставров В. П., Колос А. А., Спиглазов А. В., Карпович О. И., Наркевич А. Л., Калинка А. Н.</b> Технологическая схема и средства переработки текстильных отходов в изделия конструкционного назначения.....                | 127        |
| <b>Мозгалева В. В.</b> Прогнозирование интенсивности старения эластомерных композиций по результатам динамического вдавливания .....                                                                                         | 130        |
| <b>Мозгалева В. В., Шашок Ж. С., Касперович А. В., Усс Е. П.</b> Исследование резин с различной степенью наполнения шунгитом методом динамического вдавливания.....                                                          | 133        |
| <b>Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Касперович А. В., Побединская Н. П., Вишневский К. В.</b> Влияние технологических добавок на технические и адгезионные свойства системы «шинная резина – полиэфирный корд» .....            | 137        |
| <b>Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Побединская Н. П., Крауклис А. В.</b> Исследование влияния модифицированного углеродного наноматериала на свойства эластомерных композиций.....                                             | 140        |
| <b>Долинская Р. М., Свицерская Т. Д., Щербина Е. И.</b> Использование каучуков специального назначения для создания термостойких резинотехнических изделий.....                                                              | 143        |
| <b>Долинская Р. М., Щербина Е. И., Свицерская Т. Д.</b> Модификация бутадиен-нитрильного каучука кремнийорганическими соединениями .....                                                                                     | 146        |
| <b>Щербина Е. И., Долинская Р. М., Свицерская Т. Д., Прокопчук Н. Р.</b> Этиленпропиленовые каучуки для резинотехнических изделий .....                                                                                      | 150        |
| <b>БИОТЕХНОЛОГИЯ .....</b>                                                                                                                                                                                                   | <b>153</b> |
| <b>Антоновская Л. И., Заяц Н. И., Беясова Н. А.</b> Оценка метрологических характеристик методики выполнения измерений «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям» ..... | 153        |
| <b>Игнатенко А. В.</b> Метод анализа численности и активности микроорганизмов на поверхности материалов.....                                                                                                                 | 158        |
| <b>Игнатенко А. В.</b> Анализ влияния биоцидных веществ на поверхностную микрофлору.....                                                                                                                                     | 162        |
| <b>Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А., Флюрик Е. А., Трифонов О. В.</b> Особенности состава гидробионтов в аэротенках городских очистных сооружений.....                                                                     | 166        |
| <b>Куис Л. В., Маркевич Р. М.</b> Выделение, фракционирование и анализ экзополисахаридов <i>Bacillus mucilaginosus</i> .....                                                                                                 | 170        |
| <b>Леонтьев В. Н., Игнатовец О. С., Ахрамович Т. И.</b> Роль цитохром Р-450-зависимых монооксигеназных ферментных систем бактерий рода <i>Pseudomonas</i> в биотрансформации и биодеградации ксенобиотиков .....             | 174        |
| <b>Галиновский Д. В., Леонтьев В. Н., Никитинская Т. В., Райский А. П., Хотылева Л. В., Титок В. В.</b> Молекулярно-генетический анализ целлюлозосинтаз, экспрессирующихся в различных органах растений льна-долгунца.....   | 178        |

|                                                                                                                                                                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., Леонтьев В. Н., Шутова А. Г., Ключник О. К.</b> Идентификация и определение оптически активных компонентов эфирного масла <i>Coriandrum sativum</i> L. ....                   | 183        |
| <b>Гайдукевич О. А., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Ламоткин С. А.</b> Исследование методом ЯМР распределения жирных кислот в глицеридах растительных масел.....                                               | 188        |
| <b>Шачек Т. М., Егорова З. Е., Аверина С. И.</b> Исследование окислительно-восстановительного потенциала $E_h$ как барьерного фактора пищевых продуктов.....                                                       | 192        |
| <b>Вакула С. И., Никитинская Т. В., Титок В. В., Леонтьев В. Н.</b> Сравнительный анализ количественных признаков льна культурного ( <i>Linum usitatissimum</i> L.) с использованием компьютерной морфометрии..... | 196        |
| <b>Феськова Е. В., Леонтьев В. Н., Титок В. В.</b> Семена льна масличного сорта Солнечный – источник биологически активных веществ .....                                                                           | 201        |
| <b>Дубарь Д. А., Кубрак С. В., Дернович А. Е., Галиновский Д. В., Титок В. В.</b> Изучение эффективности метода определения активности эндо- $\beta$ -1,4-глюканазы в растениях льна-долгунца .....                | 204        |
| <b>Феськова Е. В., Леонтьев В. Н., Жарский И. М.</b> Комплексная переработка семян льна масличного.....                                                                                                            | 207        |
| <b>Волкович А. Н., Ламоткин С. А., Глоба И. И., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Гайдукевич О. А.</b> Изучение липидов семян яблок и ягод физико-химическими методами.....                                       | 210        |
| <b>Шачек Т. М., Богдан Е. Н., Травкина С. Г.</b> Статистический контроль качества в пищевой промышленности .....                                                                                                   | 215        |
| <b>Курченко В. П., Урсул О. Н., Зубкевич А. Л., Леонтьев В. Н.</b> Особенности коньяков Франции, импортируемых в Республику Беларусь.....                                                                          | 220        |
| <b>Травкина С. Г., Егорова З. Е.</b> Изменение состава микробиоты зернового сырья в процессе производства хлеба заварных сортов.....                                                                               | 226        |
| <b>Буцкий В. В., Ветохин С. С., Ненартович И. В.</b> Применение кондуктометрических методов для контроля качества пищевых продуктов .....                                                                          | 232        |
| <b>Ветохин С. С., Ненартович И. В.</b> Метод точки росы при измерении активности воды в жидкостях.....                                                                                                             | 236        |
| <b>Ручай Н. С., Рымовская М. В., Марьина Е. В.</b> Анаэробная биологическая очистка сточной воды производства древесноволокнистых плит .....                                                                       | 239        |
| <b>Маркевич Р. М., Рымовская М. В., Лазовская О. И., Холодинская Н. В.</b> Биологическое удаление из сточных вод азота и фосфора в аэротенках Минской очистной станции аэрации.....                                | 242        |
| <b>ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ .....</b>                                                                                                                                                              | <b>247</b> |
| <b>Шевчук М. О., Шишаков Е. П., Докучаев В. Н.</b> Исследование молекулярно-массового распределения некоторых видов целлюлозы.....                                                                                 | 247        |
| <b>Бондаренко Ж. В., Эмелло Г. Г., Бурдоленко О. Н., Лукашевич Е. А.</b> Получение и свойства стеариновых эмульсий .....                                                                                           | 251        |
| <b>Чубис П. А., Костюкевич А. В., Черная Н. В., Эмелло Г. Г., Драпеза А. А.</b> Влияние содержания электролитов на потенциал протекания гидродисперсий минеральных наполнителей.....                               | 254        |
| <b>Драпеза А. А., Костюкевич А. В., Чубис П. А., Черная Н. В., Бондаренко Ж. В.</b> Влияние процесса размола бумажной массы на свойства клееных видов бумаги и картона.....                                        | 259        |
| <b>Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Куис Е. А.</b> Особенности применения макулатурного сырья в композиции мешочных видов бумаги .....                                                                              | 263        |
| <b>Погорелова Ю. Н., Бондаренко Ж. В.</b> Новые направления использования свекловичного жома в Республике Беларусь .....                                                                                           | 266        |
| <b>Ермоленко Н. И., Хмызов И. А., Дубоделова Е. В., Соловьева Т. В., Максимук Ю. В.</b> Исследование влияния технологических факторов и породного состава сырья на свойства топливных гранул.....                  | 270        |
| <b>Дубоделова Е. В., Куземкин Д. В., Снопкова Т. А., Письменский П. И.</b> Современные виды и свойства волокнистых полуфабрикатов высокого выхода .....                                                            | 274        |
| <b>Дубоделова Е. В., Ермоленко Н. И., Письменский П. И., Максимук Ю. В., Фесько В. В.</b> Исследование состава и топливных характеристик соломы и древесных гранул .....                                           | 279        |

|                                                                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Горжанов В. В., Темрук В. И., Соловьева Т. В.</b> Повышение потребительских свойств бумаги для печати поверхностной проклейкой комбинированными составами .....                     | 282        |
| <b>Пенкин А. А., Темрук В. И., Соловьева Т. В.</b> Использование модифицированного мраморного кальцита в технологии специальных видов бумаги для печати .....                          | 285        |
| <b>Пенкин А. А.</b> Применение карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для печати.....                                                     | 290        |
| <b>Костюкевич А. В., Чубис П. А., Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Драпеза А. А.</b> Влияние бинарных систем вспомогательных химических веществ на свойства волокнистых суспензий ..... | 294        |
| <b>Кашин А. Н., Темрук В. И., Соловьева Т. В.</b> Влияние скорости вращения ротора дисковой мельницы на затраты энергии при размоле.....                                               | 298        |
| <b>РЕФЕРАТЫ .....</b>                                                                                                                                                                  | <b>303</b> |

Научное издание

Труды Белорусского государственного  
технологического университета

Серия IV

**ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

Выпуск XVII

Редактор *Е. С. Ватеичкина*  
Компьютерная верстка *О. В. Трусевич*

Подписано в печать 09.10.2009. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 40,5. Уч.-изд. л. 41,8.  
Тираж 75 экз. Заказ .

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13а.  
Свидетельство № 1995 от 27.02.2003.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.