

ТРУДЫ

**Белорусского
государственного
технологического
университета**

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

Серия IV

**ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

ВЫПУСК XVIII

Учредитель – учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

УДК [547+678](062.552)
Б43

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, зав. лаб. «ЦБС НАН Беларуси», д-р биол. наук;

В. В. Титок, директор ГНУ «ЦБС НАН Беларуси», д-р биол. наук;

Е. И. Грушова, проф., д-р техн. наук (секретарь)

В данном выпуске представлены материалы, освещающие результаты фундаментальных и прикладных исследований в областях химической технологии органических веществ, химической технологии переработки древесины, полимерных материалов и биотехнологии. Уделено внимание проблемам освоения современных технологий, созданию новых материалов, экологическим аспектам химической технологии и биотехнологии.

Результаты исследований имеют прикладной характер и предлагаются для внедрения или уже используются в промышленности.

Материал предназначен для научных сотрудников и специалистов академических институтов, высших учебных заведений и предприятий.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 547.594.4+547.628.1

С. Г. Михаленок, доцент (БГТУ); М. А. Лойко, студент (БГТУ);
В. С. Безбородов, зав. кафедрой орган. химии (БГТУ)

СИНТЕЗ АЛКИЛАРИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНОВ И ПАРА-ТЕРФЕНИЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучена реакция солей Манниха на основе гидрохлоридов 1-(4-(4-алкилциклогексил)фенил)-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-онов с замещенными бензилметилкетонами. Показано, что основными продуктами являются 3,6-бис(алкиларил)циклогекс-2-еноны, образующиеся в результате первоначального присоединения по Михаэлю и последующей внутримолекулярной альдольно-кетоновой конденсации. Циклогексеноны были далее трансформированы с выходами 60–65% в соответствующие замещенные 3'-хлор-*para*-терфенила, содержащие алкилциклогексильный заместитель. Строение синтезированных соединений установлено с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

Reactions of Mannich salts based on hydrochloride 1-(4-(4-alkylcyclohexyl)phenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)propane-1-ones with substituted benzyl methyl ketones have been investigated. It is shown that the main products are 3,6-bis(alkylaryl)cyclohex-2-enone, which result from the initial Michael addition and follow-ing the intramolecular aldol-crotonic condensation. Cyclohexenones were further transformed in the corresponding substituted 3'-chloro-*para*-terphenyls containing alkylcyclohexyl moiety with yields of 60–65%. The structures of synthesized compounds were confirmed by ^1H NMR-spectroscopy.

Введение. Данное исследование было предпринято с целью синтеза циклических α,β -ненасыщенных кетонов для последующего использования их как субстратов в реакциях с бифункциональными нуклеофилами и 1,3-ди-полями, а также для получения веществ ряда *para*-терфенила, которые представляют интерес как важный класс жидкокристаллических соединений [1] и специфических лекарственных препаратов [2, 3]. Например, алкокси-терфенильный фрагмент содержится в ряде противогрибковых препаратов, главным представителем которых является анидулафунгин (схема 1).

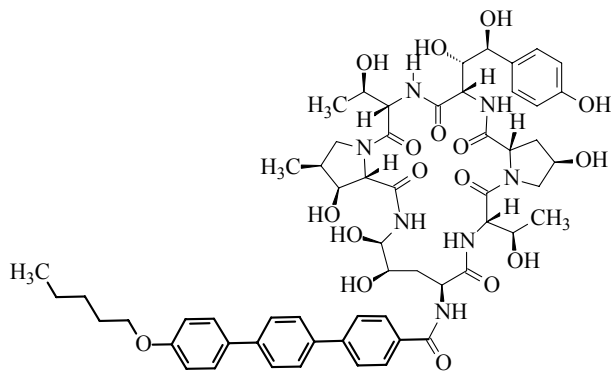


Схема 1

Это новый представитель группы эхинокан-диновых лекарственных препаратов, приме-няющихся для лечения грибковых заболеваний. Этот уникальный препарат содержит в своей структуре циклический пептидный и терфе-нильный фрагменты. В отличие от других эхи-нокандинов анидулафунгин способен к медлен-ной деградации в организме человека, эффекти-вен при лечении кандидемий и не вызывает отри-цательных проявлений при совместном ис-пользовании с другими лекарствами. Кроме это-го, его применение безопасно для больных с за-болеваниями печени и почек [4–6].

Арилзамещенные циклогексеноны также про-являют биологическую активность. Например, циклогексеноновые производные комбретасти-на-A4 (схема 2) ингибируют рост различных рако-вых клеток. Наличие у этих соединений свойств ингибиторов тубулина позволяет отнести их к по-тенциальным противоопухолевым препаратам [7].

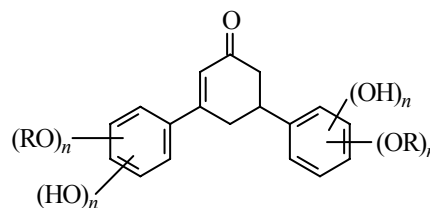


Схема 2

Основная часть. Алкиларилциклогексеноны **1а–ж** получали по реакции арилвинилкетонов **2**, генерируемых *in situ* из соответствующих солей Манниха **3** на основе 3-диметиламино-1-*R*-фенилпропан-1-онов, с производными фенилацетона **4**. Образующиеся в результате присоединения по Михаэлю 1,5-дикетоны **5а–ж** способны претерпевать внутримолекулярную альдольно-кетоновую конденсацию с образованием циклогексенонов **1а–ж**. Осуществление данного процесса в присутствии такого основания, как гидроксид калия в диоксане, позволило получить целевые продукты с выходами до 87% без выделения промежуточных веществ, а также без применения различных вспомогательных веществ или межфазных катализаторов (схема 3) [8, 9].

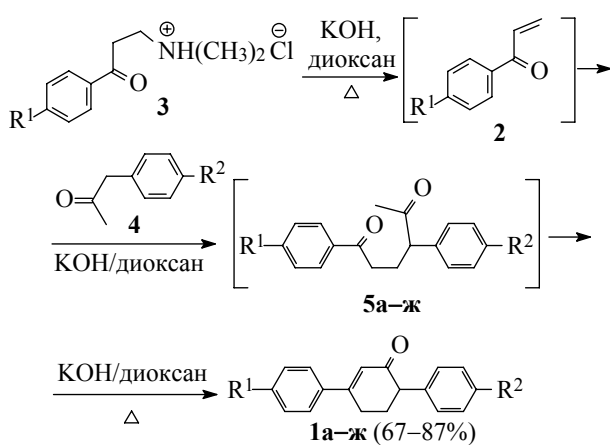


Схема 3

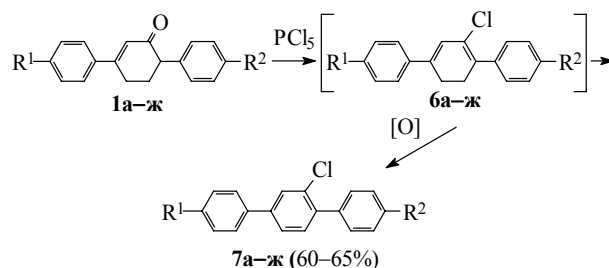
Действием хлорида фосфора (V) на циклогексеноны **1а–ж** промежуточно образовывались хлордиены **6а–ж**, которые *in situ* далее подвергались окислению под действием кислорода воздуха с образованием стабильных ароматических систем – замещенных терфенилов **7а–ж** (схема 4).

Строение синтезированных веществ **1а–ж** и **7а–ж** подтверждено данными ^1H ЯМР-спектроскопии.

В спектрах ^1H ЯМР соединений **1а–ж** присутствуют сигналы протонов двух ароматических колец в виде двух пар дублетов для *пара*-дизамещенных фрагментов. При $\sim 6,58$ м. д. наблюдается синглетный сигнал протона (H-2) в α -положении к карбонильной группе. В области $\sim 3,63$ м. д., $2,92$ – $2,84$ м. д. и $2,46$ – $2,28$ м. д. проявляются сигналы протонов циклогекс-2-енонового фрагмента в виде группы мультиплетов. В области $2,51$ м. д., $1,94$ – $1,82$ м. д. и $1,52$ – $0,91$ м. д. находятся сигналы протонов 4-алкилциклогексильного фрагмента также в виде группы мультиплетов.

В спектрах ^1H ЯМР соединений **7а–ж** присутствуют сигналы протонов всех трех ароматических колец в виде двух пар дублетов для *пара*-дизамещенных фрагментов и двух дублетов и дублет-дублета для тризамещенного ароматического кольца. При $\sim 2,52$ м. д., $\sim 1,91$ м. д. и в области $\sim 0,91$ – $1,61$ м. д. проявляются сигналы протонов 4-алкилциклогексильного заместителя в виде группы мультиплетов.

тических колец в виде двух пар дублетов для *пара*-дизамещенных фрагментов и двух дублетов и дублет-дублета для тризамещенного ароматического кольца. При $\sim 2,52$ м. д., $\sim 1,91$ м. д. и в области $\sim 0,91$ – $1,61$ м. д. проявляются сигналы протонов 4-алкилциклогексильного заместителя в виде группы мультиплетов.



- а:** $\text{R}^1 = \text{---} \text{Bu-n}$, $\text{R}^2 = \text{---OMe}$; **д:** $\text{R}^1 = \text{---} \text{Pr-n}$, $\text{R}^2 = \text{---OMe}$;
б: $\text{R}^1 = \text{---} \text{Bu-n}$, $\text{R}^2 = \text{---OCF}_3$; **е:** $\text{R}^1 = \text{---} \text{Pr-n}$, $\text{R}^2 = \text{---OCF}_3$;
в: $\text{R}^1 = \text{---} \text{Bu-n}$, $\text{R}^2 = \text{---Br}$; **ж:** $\text{R}^1 = \text{---} \text{Pr-n}$, $\text{R}^2 = \text{---Cl}$
г: $\text{R}^1 = \text{---} \text{Bu-n}$, $\text{R}^2 = \text{---Cl}$

Схема 4

Экспериментальная часть. Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Подготовка и очистка растворителей осуществлялись по традиционным методикам [10]. Спектры ^1H ЯМР растворов веществ в CDCl_3 получены на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан (ТМС). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄». Гидрохлориды 1-(4-(4-алкилциклогексил)фенил)-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-онов **3** получены по известным методикам [11].

3-(4-*R*-Фенил)-6-(4-*R'*-фенил)циклогекс-2-еноны 1а–ж. Смесь 0,1 моль гидрохлорида 1-(4-(4-алкилциклогексил)фенил)-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-она **3**, 0,11 моль соответствующего 4-*R'*-бензилметилкетона **4** и 0,25 моль едкого кали нагревали в 100 мл диоксана в колбе с обратным холодильником в течение 2,5 ч при температуре 94°C . Реакционную смесь охлаждали, подкисляли 5%-ным раствором серной кислоты до $\text{pH} = 5$ – 6 . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из этилацетата.

4''-*R*-4-(транс-4-*R'*-Циклогексил)-2'-хлор-пара-терфенил 6а–ж. В 35 мл бензола растворили 0,01 моль 3-(4-*R*-фенил)-6-(4-*R'*-фенил)циклогекс-2-енона **1а–ж** и 0,02 моль хлорида фосфора (V) и кипятили в течение 8 ч в колбе с обратным холодильником. После охлаждения органический слой экстрагировали дихлормета-

ном (3×20 мл), промыли 1 н. раствором гидроксида натрия до pH = 7, затем водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилацетата.

3-(4-(транс-4-н-Бутилциклогексил)фенил)-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон 1а. Выход 87%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,34 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к OCH_3); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к циклогексил); 6,94 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к OCH_3); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,87 (3H, с, OCH_3); 3,63 (1H, дд, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5a}} = 4,9$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5b}} = 11,3$ Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,3$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 2,8$ Гц, $\text{H}_{\text{Cy}}-1$); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{Cy}}-2$, 6); 1,52–0,97 (11H, м, $(\text{CH}_2)_3$, $\text{H}_{\text{Cy}}-3$, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3).

3-(4-(транс-4-н-Бутилциклогексил)фенил)-6-(4-трифторметоксифенил)циклогекс-2-енон 1б. Выход 74%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,34 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к OCF_3); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к циклогексил); 6,94 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к OCF_3); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,63 (1H, дд, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5a}} = 4,9$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5b}} = 11,3$ Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,3$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 2,8$ Гц, $\text{H}_{\text{Cy}}-1$); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{Cy}}-2$, 6); 1,52–0,97 (11H, м, $(\text{CH}_2)_3$, $\text{H}_{\text{Cy}}-3$, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3).

3-(4-(транс-4-н-Бутилциклогексил)фенил)-6-(4-бромфенил)циклогекс-2-енон 1в. Выход 75%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,34 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к Br); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к циклогексил); 6,94 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к Br); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,63 (1H, дд, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5a}} = 4,9$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5b}} = 11,3$ Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,3$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 2,8$ Гц, $\text{H}_{\text{Cy}}-1$); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{Cy}}-2$, 6); 1,52–0,97 (11H, м, $(\text{CH}_2)_3$, $\text{H}_{\text{Cy}}-3$, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3).

3-(4-(транс-4-н-Бутилциклогексил)фенил)-6-(4-хлорфенил)циклогекс-2-енон 1г. Выход 67%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,52 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к Cl); 7,31 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к Cl); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к циклогексил); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,63 (1H, дд,

$J_{\text{H}^6\text{H}^{5a}} = 4,9$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5b}} = 11,3$ Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,3$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 2,8$ Гц, $\text{H}_{\text{Cy}}-1$); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{Cy}}-2$, 6); 1,52–0,97 (11H, м, $(\text{CH}_2)_3$, $\text{H}_{\text{Cy}}-3$, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3).

3-(4-(транс-4-н-Пропилциклогексил)фенил)-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон 1д. Выход 68%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,34 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к OCH_3); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к циклогексил); 6,94 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к OCH_3); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,87 (3H, с, OCH_3); 3,63 (1H, дд, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5a}} = 4,9$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5b}} = 11,3$ Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,3$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 2,8$ Гц, $\text{H}_{\text{Cy}}-1$); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{Cy}}-2$, 6); 1,52–0,97 (11H, м, $(\text{CH}_2)_2$, $\text{H}_{\text{Cy}}-3$, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3).

3-(4-(транс-4-н-Пропилциклогексил)фенил)-6-(4-трифторметоксифенил)циклогекс-2-енон 1е. Выход 67%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,34 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, Н-мета к OCF_3); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к циклогексил); 6,94 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к OCF_3); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,63 (1H, дд, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5a}} = 4,9$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5b}} = 11,3$ Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,3$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 2,8$ Гц, $\text{H}_{\text{Cy}}-1$); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{Cy}}-2$, 6); 1,52–0,97 (11H, м, $(\text{CH}_2)_2$, $\text{H}_{\text{Cy}}-3$, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3).

3-(4-(транс-4-н-Пропилциклогексил)фенил)-6-(4-хлорфенил)циклогекс-2-енон 1ж. Выход 80%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,52 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, Н-мета к Cl); 7,31 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к Cl); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, Н-орто к циклогексил); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,63 (1H, дд, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5a}} = 4,9$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{5b}} = 11,3$ Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,3$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 2,8$ Гц, $\text{H}_{\text{Cy}}-1$); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{Cy}}-2$, 6); 1,52–0,97 (11H, м, $(\text{CH}_2)_2$, $\text{H}_{\text{Cy}}-3$, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3).

4''-Метокси-4-(транс-4-н-бутилциклогексил)-3'-хлор-пара-терфенил 7а. Выход 61%. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,68 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, Н-2''); 7,54 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, Н-2'', 6''); 7,51 (1H, дд, $J_{\text{H}^5\text{H}^{6'}} = 8,2$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^{2'}} = 1,5$ Гц, Н-6');

7,44 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-2, 6); 7,34 (1H, д, $J = 8,2$ Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H-3, 5); 6,98 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-3'', 5''); 3,87 (3H, с, OCH₃); 2,52 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,0$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 3,8$ Гц, H-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,52–0,97 (11H, м, (CH₂)₃, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

4''-Трифторметокси-4-(транс-4-н-бутилциклогексил)-3'-хлор-пара-терфенил 7б. Выход 63%. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,68 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, H-2'); 7,66 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-3'', 5''); 7,51 (1H, дд, $J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 8,2$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 1,5$ Гц, H-6'); 7,44 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-2, 6); 7,38 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, H-2'', 6''); 7,34 (1H, д, $J = 8,2$ Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H-3, 5); 2,52 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,0$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 3,8$ Гц, H-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,52–0,97 (11H, м, (CH₂)₃, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

4''-Бром-4-(транс-4-н-пропилциклогексил)-3'-хлор-пара-терфенил 7в. Выход 61%. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,68 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, H-2'); 7,66 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-3'', 5''); 7,53 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, H-2'', 6''); 7,51 (1H, дд, $J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 8,2$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 1,5$ Гц, H-6'); 7,44 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-2, 6); 7,34 (1H, д, $J = 8,2$ Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H-3, 5); 2,52 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,0$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 3,8$ Гц, H-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,52–0,97 (11H, м, (CH₂)₃, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

4''-Хлор-4-(транс-4-н-пропилциклогексил)-3'-хлор-пара-терфенил 7г. Выход 65%. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,73 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, H-2'', 6''); 7,68 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, H-2'); 7,55 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-3'', 5''); 7,51 (1H, дд, $J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 8,2$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 1,5$ Гц, H-6'); 7,44 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-2, 6); 7,34 (1H, д, $J = 8,2$ Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H-3, 5); 2,52 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,0$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 3,8$ Гц, H-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,52–0,97 (11H, м, (CH₂)₃, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

4''-Метокси-4-(транс-4-н-пропилциклогексил)-3'-хлор-пара-терфенил 7д. Выход 60%. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,68 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, H-2'); 7,54 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, H-2'', 6''); 7,51 (1H, дд, $J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 8,2$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 1,5$ Гц, H-6'); 7,44 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-2, 6); 7,34 (1H, д, $J = 8,2$ Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H-3, 5); 6,98 (2H,

д, $J = 8,7$ Гц, H-3'', 5''); 3,87 (3H, с, OCH₃); 2,52 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,0$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 3,8$ Гц, H-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,56–0,98 (9H, м, (CH₂)₂, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

4''-Трифторметокси-4-(транс-4-н-пропилциклогексил)-3'-хлор-пара-терфенил 7е. Выход 61%. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,68 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, H-2'); 7,66 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-3'', 5''); 7,51 (1H, дд, $J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 8,2$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 1,5$ Гц, H-6'); 7,44 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-2, 6); 7,38 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, H-2'', 6''); 7,34 (1H, д, $J = 8,2$ Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H-3, 5); 2,52 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,0$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 3,8$ Гц, H-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,56–0,98 (9H, м, (CH₂)₂, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

4''-Хлор-4-(транс-4-н-пропилциклогексил)-3'-хлор-пара-терфенил 7ж. Выход 63%. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,73 (2H, д, $J = 8,2$ Гц, H-2'', 6''); 7,68 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, H-2'); 7,55 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-3'', 5''); 7,51 (1H, дд, $J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 8,2$ Гц, $J_{\text{H}^6\text{H}^2} = 1,5$ Гц, H-6'); 7,44 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, H-2, 6); 7,34 (1H, д, $J = 8,2$ Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H-3, 5); 2,52 (1H, тт, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6a}} = 12,0$ Гц, $J_{\text{H}^1\text{H}^{6b}} = 3,8$ Гц, H-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,56–0,98 (9H, м, (CH₂)₂, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

Закключение. Таким образом, разработаны методики и осуществлен синтез производных циклогексенона, содержащих алкилциклогексильные заместители, а также галогензамещенных соединений, содержащих алкилциклогексилтерфенильный фрагмент. Полученные соединения далее планируется использовать как функционализированные субстраты в реакциях нуклеофильного и 1,3-диполярного присоединения с целью синтеза биологически активных соединений, а также изучить их жидкокристаллические свойства с целью применения в качестве компонентов жидкокристаллических материалов.

Литература

1. Mesomorphic, dielectric, and optical properties of fluorosubstituted biphenyls, terphenyls, and quaterphenyls / P. Kula [et al.] // Opto-Electronics Review. – 2008. – Vol. 16, № 4. – P. 379–385.
2. Glöckner, A. Echinocandine bei invasiven Candida-Infektionen / A. Glöckner, O. A. Cornely // Med Klin. – 2008. – Vol. 103, № 6. – P. 397–405.

3. Novel echinocandin antifungals. Part 2: Optimization of the side chain of the natural product FR901379. Discovery of micafungin / M. Tomishima [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 18, № 9. – P. 2886–2890.
4. Kofla, G. Anidulafungin. Neues Echinocandin zur Behandlung von invasiven Candida-Infektionen / G. Kofla, M. Ruhnke // *Arzneimitteltherapie.* – 2008. – Vol. 26, № 9. – P. 315–320.
5. Anidulafungin does not require dosage adjustment in subjects with varying degrees of hepatic or renal impairment / J. A. Dowell [et al.] // *J. of Clinical Pharmacology.* – 2007. – Vol. 47, № 4. – P. 461–470.
6. Lack of pharmacokinetic interaction between anidulafungin and tacrolimus / J. A. Dowell [et al.] // *J. of Clinical Pharmacology.* – 2007. – Vol. 47, № 3. – P. 305–314.
7. Design, synthesis and biological testing of cyclohexenone derivatives of combretastatin-A4 / J. Ruprich [et al.] // *Letters in Drug Design & Discovery.* – 2007. – Vol. 4, № 2. – P. 144–148.
8. Downes, A. M. The Synthesis of Some Alkylated Cyclohexenones and Aromatic Compounds / A. M. Downes, N. S. Gill, F. Lions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72, № 8. – P. 3464–3467.
9. Moorhoff, C. M. Natriumbenzoat als milder basischer Katalysator für die Tandem-Michael-Aldol-Selbstkondensation von $\gamma\delta$ -ungesättigten β -Ketoestern / C. M. Moorhoff, D. F. Schneider // *Monatshefte für Chemie.* – 1998. – Vol. 129, № 4. – P. 409–417.
10. Perrin, D. D. Purification of laboratory chemicals / D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin. – Oxford, etc.: Perg. Press, 1986. – 568 p.
11. Cytotoxic activities of mono and bis Mannich bases derived from acetophenone against Renca and Jurkat cells / H. J. Gulb [et al.] // *Pharmaceutica Acta Helvetiae.* – 2000. – Vol. 74, № 4. – P. 393–398.

Поступила 26.03.2010

УДК 541.127:541.128:541.182

В. Л. Флейшер, доцент (БГТУ)

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИМОНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

При окислении лимонена кислородом воздуха при температурах 60 и 80°C образуется значительное количество нелетучих полимеров 38 и 45,1% соответственно. Одновременно наблюдается снижение в летучей фракции общего количества карвеола на 1,53%, карвона – 2,84%. Таким образом, установлено, что повышение температуры отрицательно сказывается на выходе целевых продуктов. Поэтому целесообразным является проведение процесса окисления в присутствии ингибиторов или реагентов, способствующих разложению нежелательных перекисей, а, следовательно, снижению количества образующихся полимеров.

While limonene oxidation by air oxygen at 60 and 80°C temperatures it has been formed a significant amount of nonvolatile polymers of 38 and 45,1% accordingly. The reduction of total carveol amount in flying fraction on 1,53%, of carvone – on 2,84% is simultaneously observed. Thus, it has been established, that rise in temperature has negative effect on an output of target products. Therefore carrying out of oxidation process at presence of inhibitors or reagents promoting decomposition of undesirable peroxides, and, hence, the reduction in quantity of formed polymers is expedient.

Введение. Лимонен – один из наиболее широко распространенных терпенов. Он является главной составной частью терпеновой фракции ряда масел, среди которых нужно отметить апельсиновое, лимонное, тминное, укропное, бергамотное. Благодаря широкому распространению в природе и легкости, с которой лимонен может быть получен из других терпенов, химия лимонена составляет предмет многочисленных исследований. Несмотря на то, что процесс окисления лимонена довольно широко описан в научной литературе, остается немало темных пятен в данном вопросе. В частности, известно, что на вид конечных продуктов оказывает влияние природа используемого катализатора. Над этой проблемой работают многие зарубежные научные организации, что говорит о том, что данный вопрос остается открытым.

Настоящая статья представляет собой начало важной работы по получению ценных душистых веществ на основе лимонена. Это объясняется тем, что широкое распространение и доступность лимонена делает его одним из самых дешевых монотерпенов. При этом известно, что продуктами его окисления являются такие ценные вещества, как карвон и карвеол, которые широко используются в отдушках различного назначения. Данные вещества выделяются из некоторых эфирных масел [1, 2], однако данных источников недостаточно, поскольку потребности в карвоне и карвеоле постоянно возрастают. Поэтому практический интерес связан с получением карвона и карвеола синтетическим путем, т. е. окислением лимонена, а также с повышением выхода этих продуктов окисления и снижением количества образующихся полимеров.

Основная часть. Лимонен окисляется легче, чем моноолефины, в которых двойные связи сопряжены или разделены метиленовой группой

с активированными связями С–Н [3, 4]. В лимонене двойные связи изолированы и, согласно данным различных авторов, экзоциклическая двойная связь и соседние с ней связи С–Н не затрагиваются в процессе окисления. Основными продуктами окисления лимонена являются изомерные гидропероксиды, пути образования которых представлены на рис. 1.

Относительно большое внимание уделяется эпоксицированию лимонена, поскольку данные продукты являются ценными исходными веществами для синтеза душистых веществ и лекарственных препаратов. В качестве катализаторов эпоксицирования используют главным образом гетерогенные катализаторы, например, V_2O_5/TiO_2 , а в качестве окислителя пероксид водорода или третбутилгидропероксид [5]. Проведены исследования по эпоксицированию лимонена с использованием ацетилпероксибората, который при разложении образует перуксусную кислоту и пероксид водорода, которые являются донорами кислорода [5].

Эпоксицирование лимонена может осуществляться перкислотами, однако, из-за экологических причин, этот процесс становится все более и более недопустимым. Жидкофазное окисление лимонена может осуществляться двумя путями: эпоксицирование, приводящее к лимонен-1,2-эпоксиду как главному продукту (рис. 2, а), или аллильное окисление, или автоокисление, в результате которого образуются главным образом карвеол и карвон (рис. 2, б), а также множество других продуктов, поскольку реакция протекает по свободно радикальному механизму. В кислой реакционной среде оксид лимонена может гидролизироваться с образованием гликоля лимонена.

Из-за большого ценового различия представляет интерес процесс получения ментола, карвона и периллового спирта из D-лимонена. Разработано два метода синтеза карвона.

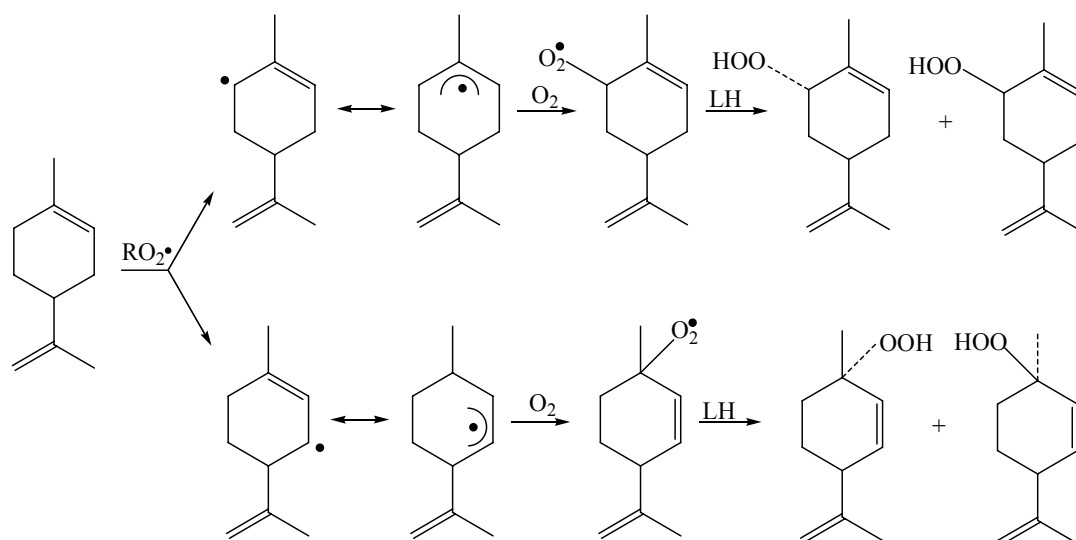


Рис. 1. Основные пути образования гидропероксидов при окислении лимонена молекулярным кислородом

Первый основан на реакции лимонена с нитрозил хлоридом, с последующим дегидрохлорированием и гидролизом оксима карвона с получением L-карвона. Второй метод включает получение эпоксида взаимодействием лимонена с перуксусной кислотой, его гидролиз до гликоля лимонена и окисление последнего до карвона хромовой смесью.

Для окисления лимонена кислородом может использоваться два типа систем. Первая – включает $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ в ледяной уксусной кислоте. Основными продуктами являются карвил, ацетаты, карвеол и карвон. Однако данная система очень чувствительна к составу катализатора. Другая – использует в качестве катализатора соли кобальта (II). Применение $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Br}^-/\text{O}_2$ в уксусной кислоте дает аналогичные продукты, как в случае палладиевого катализатора, а система CoCl_2/O_2 в ацетонитриле дает три основных продукта: оксид лимонена, карвон и карвеол.

В качестве катализатора для окисления лимонена нашел применение комплекс $\text{Na}_{10}[\text{Co}_5\text{W}_{19}\text{O}_7(\text{OH}_4)] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ [6]. Установлено, что комплекс активизирует молекулярный кислород и эпоксирует селективно одну из алифатических двойных связей. Комплекс нерастворим в растворителях, подобных ацетонитрилу, что обеспечивает протекание реакции в гетерогенной среде.

В качестве эффективного катализатора для окисления лимонена перекисными соединениями эффективным оказался катионный комплекс Mn (III) [7]. В качестве донора кислорода использовались перекисные соединения. Окисление осуществлялось в среде хлористого метилена при молярном соотношении лимонена, катализатора и окислителя 1 : 0,05 : 1. Главными продуктами окисления являются *цис*- и *транс*-1,2-эпоксилимонен (30 и 16,7% соответственно), *n*-ментен-9-аль (20%) и карвон (10%).

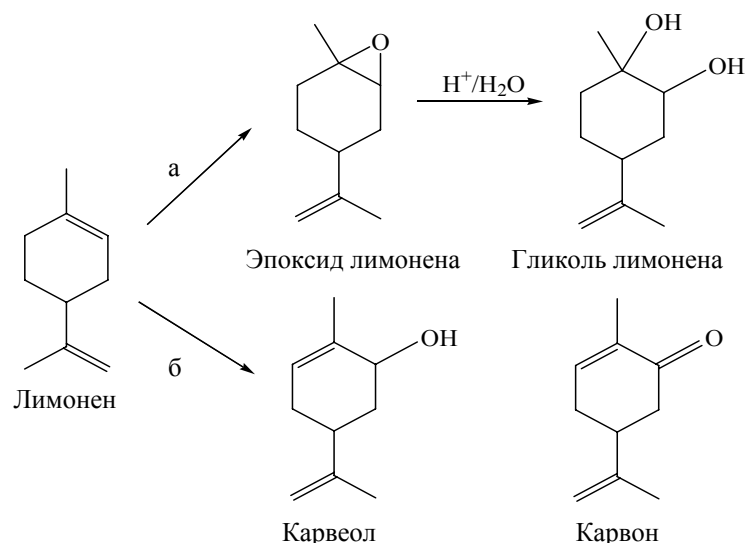


Рис. 2. Основные направления жидкофазного окисления лимонена

Установлено, что сочетание поверхностно-активных веществ (ПАВ) с соединениями переходных металлов проявляет синергизм в катализе окисления лимонена [8]. Наиболее сильными каталитическими системами являются сочетания бромид цетилтриметиламмония – ацетилацетонат Co (II) и хлорид цетилтриметиламмония – ацетилацетонат Cu (II). При окислении лимонена в присутствии ПАВ в качестве ингибиторов исследовали α -токоферол и производные гидрированных хинолинов с разной степенью гидрирования гетероцикла и разными заместителями в ароматическом кольце, а в качестве гомогенных катализаторов – соединения переходных металлов: $Mn(acac)_2$, $Fe(acac)_3$, $Co(acac)_2$, $Cu(acac)_2$. Установлено, что во всех смесевых композициях обнаружен синергический эффект, т. е. скорость поглощения кислорода значительно превышает сумму скоростей в опытах, где компоненты присутствуют по отдельности; синергический эффект составляет 200–600%, что является перспективной основой для создания каталитической системы селективного окисления лимонена в карбонильные соединения.

В работе [9] показано, что неустойчивые комплексы Fe (II) и Fe (III) успешно используются для окисления лимонена, образуя главным образом карвон, карвеол, оксид лимонена и перилловый альдегид. Комплекс Fe (III) восстанавливается до Fe (II), который активизирует кислород. Перилловый альдегид (2, рис. 3) образуется непосредственно при окислении метильной группы.

Таким образом, вопрос окисления лимонена остается актуальным и по сей день. Разработано множество эффективных катализаторов и каталитических систем, позволяющих проводить процесс окисления лимонена с высокой селективностью. Однако данные методы не совсем пригодны для промышленного применения, поскольку используемые катализаторы слишком

дороги в изготовлении. Поэтому в качестве катализатора был использован стеарат кобальта (III), который показал неплохие результаты при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха [10–11].

При выполнении данной работы для анализа исходных веществ и продуктов реакции использовался метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ проводился на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке из нержавеющей стали длиной 30 м и внутренним диаметром 0,33 мм, неподвижная фаза – OV-101. Температура термостата колонки составляла 70°C, скорость газа-носителя (азот) – 50 мл/мин, водорода – 28 мл/мин, воздуха – 145 мл/мин. Избыточное давление на входе в колонку равно 0,03 МПа.

В работе использовали d-лимонен с чистотой 98%, выделенный из апельсиновой фракции терпенов методом вакуумной ректификации на насадочной колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. В качестве катализаторов использовали стеарат кобальта (III) в количестве 0,2%.

Окисление осуществляли в термостатированном вертикальном аппарате (рис. 3). Воздух подавали в нижнюю часть реактора через распределительную стеклянную пористую пластинку. Расход воздуха составлял 400 мл/мин. Продолжительность окисления составляла 8 ч. По окончании процесса проводили отгонку с водяным паром летучей части окисленных терпенов в присутствии гидроксида натрия для разложения гидроперекисей. Для получения образцов, обогащенных кислородсодержащими терпенами, были отобраны три фракции, имеющие различные температуры отгонки с водяным паром. Свойства и состав летучих фракций окисленного лимонена при различных температурах окисления приведены в таблице.

Свойства и состав летучих фракций окисленного лимонена

Температура отгонки фракций с водяным паром, °С	Выход летучих фракций, мас. %	Общее количество полимеров в оксидате, мас. %	Плотность фракций, г/см ³	N _D ²⁰	Содержание основных продуктов окисления, мас. %			
					карвеол		карвон	
					во фракциях	всего	во фракциях	всего
Окисление d-лимонена при 60°С и продолжительности 8 ч								
До 97	6,7	38,0	0,89	1,4750	2,6	6,86	1,3	8,63
97–98	31,7		0,89	1,4762	4,9		2,6	
>98	23,6		0,92	1,4878	10,7		18,8	
Окисление d-лимонена при 80°С и продолжительности 8 ч								
До 97	15,7	45,1	0,89	1,4758	2,2	5,33	1,0	5,79
97–98	23,5		0,89	1,4768	4,1		1,9	
>98	15,7		0,92	1,4896	10,3		16,4	

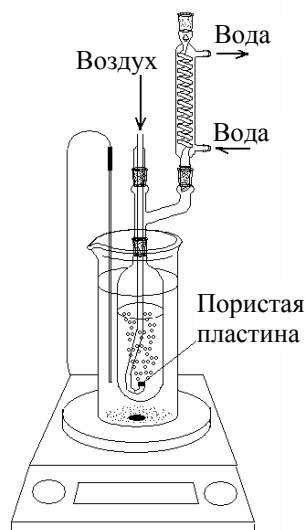


Рис. 3. Установка для окисления лимонена кислородом воздуха

Закключение. Анализ отогнанных с водяным паром фракций показал, что при окислении лимонена при температурах 60 и 80°C образуется большое количество нелетучих полимеров 38 и 45,1% соответственно и наблюдается снижение в летучей фракции общего количества карвеола на 1,53%, карвона – 2,84%. В отогнанных фракциях были обнаружены 1,2-эпоксимилен, 1-*n*-ментен-9-аль (1), 1,8(9)-*n*-ментадиен-7-аль (2) 8,9-эпоксимилен (3), (рис. 4).

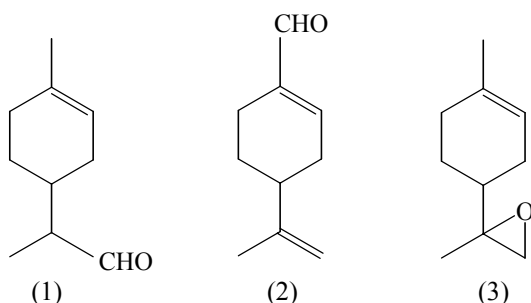


Рис. 4. Минорные продукты окисления лимонена

Таким образом установлено, что повышение температуры отрицательно сказывается на выходе целевых продуктов. Это объясняется тем, что при одинаковых расходах катализатора и кислорода воздуха при более высоких температурах накапливается больше гидроперекисей, которые в условиях реакции превращаются в димеры и полимеры. Для замедления накопления гидроперекисей целесообразным является осуществление процесса окисления в присутствии ингибиторов или реагентов, способствующих разложению нежелательных перекисей, а, следовательно, снижению количества образующихся полимеров.

Литература

1. Солдатенков, А. Т. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии: учеб. пособие для ВУЗов / А. Т. Солдатенков. – М.: ИКЦ Академкнига, 2006. – 240 с.
2. Болтовский, В. С. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ: пособие для студентов специальности 1-48 02 01 «Биотехнология» специализации 1-48 02 01 03 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» / В. С. Болтовский, В. Л. Флейшер. – Минск: БГТУ, 2009. – 182 с.
3. Кинетические характеристики инициированного окисления лимонена / Г. М. Кузнецова [и др.] // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 1996. – № 7. – С. 1676–1681.
4. Кузнецова, Г. М. Кинетика автоокисления лимонена / Г. М. Кузнецова, З. С. Карташева, О. Т. Касаикина // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 1996. – № 7. – С. 1682–1685.
5. Oliveira, P. Limonene oxidation over V_2O_5/TiO_2 catalysts / P. Oliveira, M. L. Rojas-Cervantes, A. M. Ramos // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 118. – P. 307–314.
6. Kala Raj, N. K. Selective oxidation of limonene over sodium salt of cobalt containing sandwich-type polyoxotungstate $[WCo_3(H_2O)_2\{W_9CoO_{34}\}_2]^{10-}$ / N. K. Kala Raj, V. G. Puranik, C. Gopinathan // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 256. – P. 265–273.
7. Gomes, M. Oxidation of limonene catalyzed by $Mn^{III}(Salen)Cl \cdot H_2O$ / M. Gomes // Catalysis Letters. – 1996. – Vol. 38. – P. 133–134.
8. Писаренко, Л. М. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на окисление лимонена / Л. М. Писаренко, В. Г. Конратович, О. Т. Касаикина // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 2004. – № 10. – С. 2110–2113.
9. Narog, D. Iron(II, III)-Catalyzed Oxidation of Limonene by Dioxygen / D. Narog, A. Szczepanik, A. Sobkowiak // Catal Lett. – 2008. – Vol. 120. – P. 320–325.
10. Rothenbery, G. Comparative Autoxidation of 3-carene and α -pinene: Factors Covering Regioselective Hydrogen Abstraction Reactions / G. Rothenbery, Y. Vatziv, Y. Sasson // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54. – P. 593–598.
11. Gomes, M. de F. T. Autoxidation of limonene, α -pinene and β -pinene by dioxygen catalyzed $Co(Ac)_2$ / bromide / M. de F. T. Gomes, O. A. C. Antunes // J. Molecular Catalysis: Chemical. – 1997. – Vol. 121. – P. 145–155.

Поступила 26.03.2010

УДК 547.232

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (4-МЕТОКСИФЕНИЛ)((2-НИТРОМЕТИЛ)-ЦИКЛОПЕНТЕН-1-ИЛ)МЕТАНОНА С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЛКИНАМИ

(4-Метоксифенил)-[2-(5-(ацетоксиметил)изоксазол-3-ил)-циклопентил]-метанон **4** и (4-метоксифенил)-[2-(5-(4-пентилоксифенил)изоксазол-3-ил)-циклопентил]-метанон **5** были получены в результате реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения (4-метоксифенил)((2-нитрометил)-циклопентен-1-ил)метанона с терминальными алкинами. Синтезированные соединения являются *aza*-, *oxa*-гетероциклическими аналогами простагландинов.

(4-Methoxyphenyl)-[2-(5-(acetoxymethyl)isoxazol-3-yl)cyclopentyl]-methanon **4** and (4-methoxyphenyl)-[2-(5-(4-pentyloxyphenyl)isoxazol-3-yl)cyclopentyl]-methanon **5** have been synthesized by 1,3-dipolar cycloaddition reaction of (4-methoxyphenyl)-((2-nitromethyl)cyclopenten-1-yl)methanon and terminal alkynes. Synthesized compounds are *aza*-, *oxa*-heterocyclic analogues of prostaglandins.

Введение. Нитрилоксидная технология широко используется в синтезе разнообразных по структуре труднодоступных органических соединений, в том числе: антибиотиков, нуклеозидов, алкалоидов, витаминов, стероидов, аналогов простагландинов (ПГ) [1]. В последнем случае данная технология позволяет осуществить двойной изоксазольный подход, в рамках которого обе боковые ПГ формируются в цикlopentanовых производных изоксазольным методом.

На данном этапе работы была изучена реализация схемы введения второй боковой цепи ПГ нитрилоксидным (изоксазольным) методом на основе синтонов, полученных реакцией восстановительного расщепления цикlopентено-изоксазолинов. Изучаемая схема состоит из следующих стадий (схема 1):

1) 1,3-дипольное циклоприсоединение ненасыщенных дипольрофилов к нитрилоксидам, генерируемым *in situ* из соответствующих нитрометильных производных **2**, получаемых в результате присоединения по Михаэлю нитрометана к еноновым ПГ синтонам **1**. Последние получают в результате восстановительного расщепления изоксазолинового гетероцикла цикlopентеноизоксазолинов [2, 3].

2) реализация латентной дифункциональности изоксазольного (изоксазолинового) гетероцикла с образованием дифункциональных фрагментов в ω -цепи целевого соединения.

Источниками нитрилоксидов обычно являются первичные нитросоединения, которые подвергаются дегидратации под действием водоотнимающих средств: фенилизотиоцианата или хлорокиси фосфора и др. Другими часто используемыми предшественниками нитрилоксидов являются хлорангидриды гидроксамовых кислот, которые подвергаются дегидрохлорированию под действием оснований, например, триэтиламина.

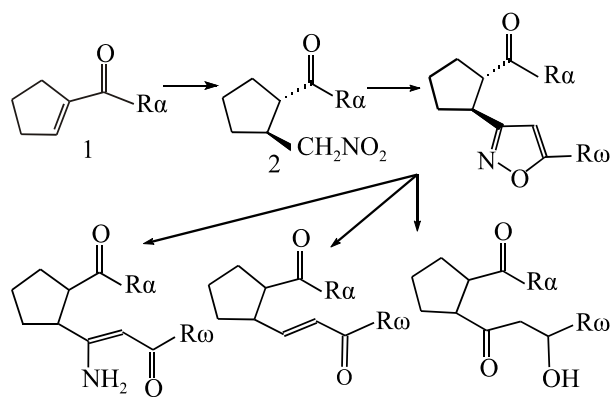


Схема 1

Следует упомянуть о появившихся в последнее время публикациях, касающихся синтеза изоксазолов на полимерных подложках [4]. Так, алкины, закрепленные на полимерной основе, реагируют с нитрилоксидами с образованием изоксазолов с хорошими выходами. Кроме того, закрепление дипольрофила позволяет проводить реакцию с более высокой селективностью. Продукт снимается с полимерной основы, например, в результате гидролиза эфирных связей либо другими альтернативными методами.

Основная часть. Данная работа посвящена исследованию 1,3-дипольного циклоприсоединения с целью формирования изоксазольного гетероцикла в ω -цепи синтезированных ранее синтонов [2, 3].

В качестве диполя в исследуемой реакции используются соответствующие нитрилоксиды, а роль дипольрофилов выполняют разнообразные терминальные алкины.

Нитрилоксидный диполь **3** (схема 2) образуется *in situ* под действием фенилизотиоцианата и улавливается терминальным алкином, который в данной реакции выступает в качестве дипольрофила. Взаимодействие протекает по механизму 1,3-дипольного циклоприсоединения, приводя к образованию соответствующего 3,5-дизаме-

щенного изоксазола. Циклоприсоединение проводили при перемешивании и комнатной температуре. Для уменьшения побочных процессов (например, димеризации нитрилоксидов с образованием фураноксанов), приводящих к снижению выхода целевого продукта реакции, терминальные алкины брались в избытке.

Так, в результате реакции нитрилоксида **3** с пропаргилацетатом был получен с хорошим выходом (77%) изоксазол **4a** (схема 2).

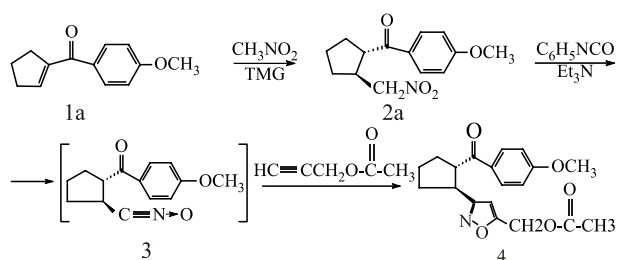


Схема 2

Структура изоксазола **4a** доказана с помощью спектральных методов: ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре данного соединения по сравнению с исходным нитросоединением **2a** появляются полосы поглощения сложноэфирной группы (1748 см^{-1}) и связи $\text{C}=\text{N}$ изоксазолинового цикла (1595 см^{-1}). Сопряженная с π -электронами бензольного цикла карбонильная группа проявляется в области

1670 см^{-1} . В ПМР-спектре изоксазола **4** (рис. 1) наблюдаются сигналы изоксазольного протона (6,15 м. д.), протонов фрагмента CH_2-O (5,09 м. д.), метокси- (3,86 м. д.) и ацетильной группы (2,10 м. д.).

Анализируя спектральные характеристики полученного изоксазола **4**, можно сделать вывод о региоселективности реакции циклоприсоединения, что хорошо согласуется с общими закономерностями действия стерических факторов при циклоприсоединении нитрилоксидов к терминальным непредельным соединениям [1]. В случае образования в реакции региоизомеров их спектральные параметры должны были бы существенно различаться.

При проведении циклоприсоединения нитрилоксида **3** с 4-пентоксифенилацетиленом анализ реакционной смеси с помощью тонкослойной хроматографии показал образование двух продуктов в приблизительно равных количествах наряду с исчезновением исходного субстрата (схема 3). Один из продуктов представлял собой изоксазол **5**, который был выделен с выходом 36%. Структура последнего была подтверждена с помощью спектральных данных. Так, в ИК-спектре соединения **5** исчезают характеристические полосы нитрогруппы в области 1550 и 1375 см^{-1} при сохранении характеристической полосы поглощения сопряженной карбонильной группы при 1668 см^{-1} .

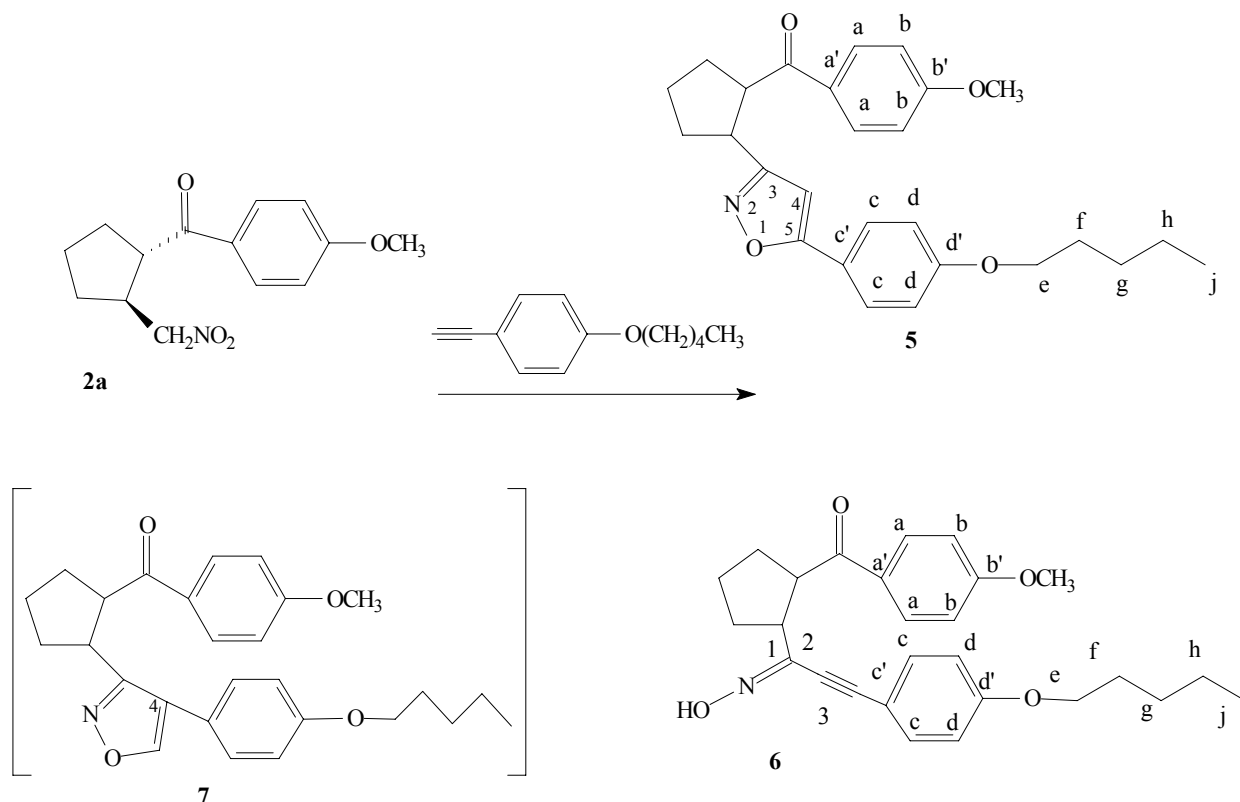


Схема 3

В ПМР-спектре изоксазола **5** по сравнению со спектром исходного нитросоединения **2a** исчезают сигналы протонов нитрометиленовой группы и присутствуют сигналы, соответствующие фрагментам предложенной структуры. Так, протон изоксазольного гетероцикла проявляется в виде синглета в области 6,22 м. д., что подтверждает образование циклоаддукта **5**. Сигнал, отвечающий Н-12 (по ПГ нумерации), смещается в более слабое поле по сравнению с сигналом соответствующего протона в исходном нитросоединении **2a** ввиду дезэкранирующего влияния ароматического гетероцикла и проявляется в области 3,78–3,87 м. д., при этом частично перекрывается с синглетным сигналом протонов метоксигруппы. Сигналы протонов обоих бензольных колец, а также метокси- и пентокси-заместителей в продукте **5** соответствуют аналогичным сигналам в ПМР-спектрах исходных компонентов реакции.

Для второго продукта реакции были предложены две альтернативные структуры (схема 3). Так, литературные данные свидетельствуют о возможности образования наряду с целевыми изоксазолами ненасыщенных оксимов при получении нитрилоксидов из соответствующих гидроксимоилхлоридов. На основании этих данных для побочного продукта циклоприсоединения была предложена структурная формула **6**.

С другой стороны, в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к терминальным алкинам наряду с 3,5-аддуктом возможно образование региоизомерного 3,4-дизамещенного изоксазола **7**. Выбор между структурами **6** и **7** был сделан на основании спектральных данных, а также путем рассмотрения шаростержневых моделей продуктов реакции (рис. 1 и 2). Так, предположение об образовании региоизомерного продукта **7** менее вероятно ввиду значительных стерических трудностей в данном соединении (рис. 2).

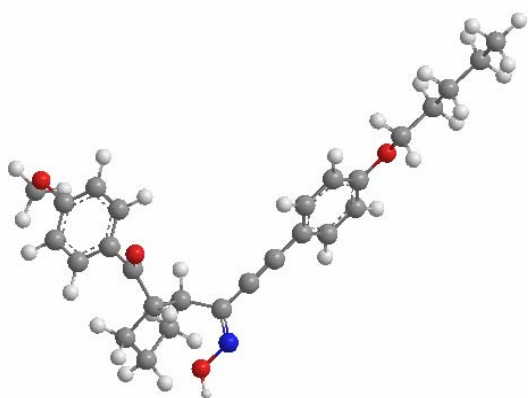


Рис. 1. Пространственное строение 2-(1-(гидроксиимино)-3-(4-(пентоксифенил)проп-2-инил)-циклопентил)(4-метоксифенил)метанона

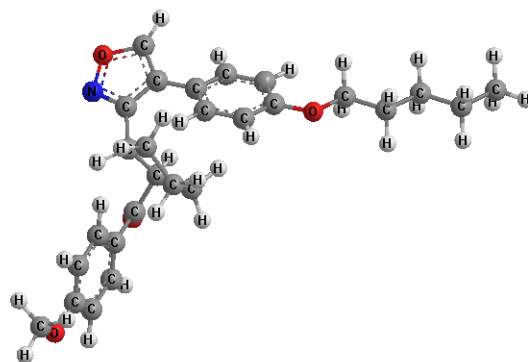


Рис. 2. Пространственное строение (4-метоксифенил)-(4'-(4''-пентилоксифенил)-изоксазол-3-ил)-циклопент-2-илметанона

Приписание структуры второго продукта циклоприсоединения было выполнено с помощью данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре данного соединения наблюдаются полосы, соответствующие тройной углерод-углеродной связи (2195 см^{-1}), а также ОН-группе оксимной группировки (3372 см^{-1}). Эти структурные фрагменты имеются в формуле **6**, но отсутствуют в формуле **7**, что позволяет сделать выбор между этими структурами уже на основании ИК-спектров.

В ПМР-спектре второго продукта циклоприсоединения наблюдаются сигналы, отвечающие всем структурным фрагментам предложенной формулы продукта **6**, при этом отсутствует сигнал протона, характерный для изоксазольного гетероцикла.

Как известно, образующиеся ненасыщенные оксими легко подвергаются циклизации в соответствующие изоксазолы [5], поэтому образование продукта **6** не является недостатком в данном синтезе. Кроме того, данный продукт можно рассматривать как аналог простагландинов, содержащих в ω -цепи гетероатом. Наличие в оксиме **6** фармакоформных групп позволяет сделать предположение о возможности проявления этим соединением биологической активности.

Экспериментальная часть. ИК-спектры полученных соединений были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Nexus (Nicolet) в тонком слое для маслообразных продуктов и в таблетках КВг для кристаллических веществ. Спектры ^1H и ^{13}C -ЯМР растворов веществ в CDCl_3 с ТМС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах с силикагелем Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck), элюент – эфир-петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO_4 . Очистка растворителей проводилась по стандартным методикам.

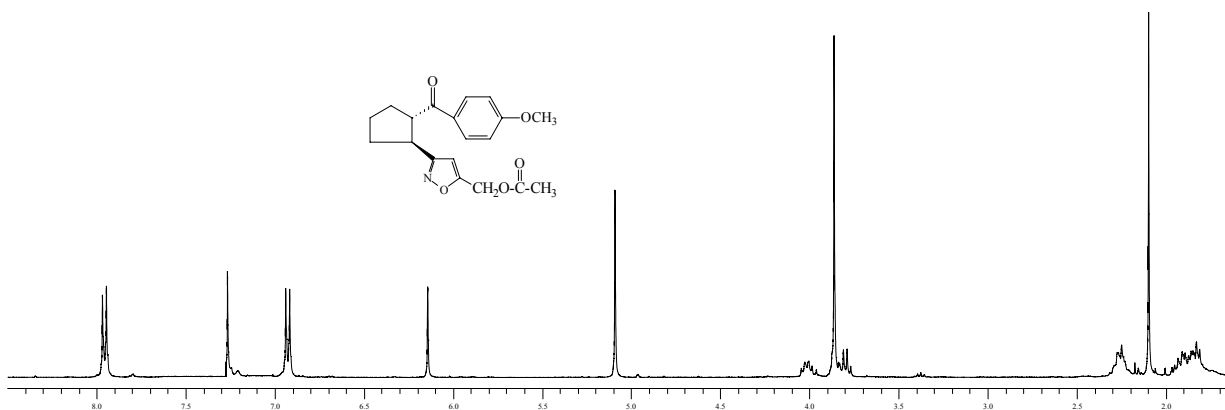


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектр (4-метоксифенил)-[2-(5-(ацетоксиметил)изоксазол-3-ил)-циклопентил]-метанона **4**

Синтез (2-нитрометилциклопентил)-(4-метоксифенил)метанона **2a** проводился по методике, изложенной в [3].

Методика 1,3-диполярного циклоприсоединения (2-нитрометилциклопентил)-(4-метоксифенил)метанона с алкинами.

К раствору 1,52 ммоль нитросоединения **2a** в 5 мл абсолютного бензола по каплям из двух капельных воронок прибавили 3 ммоль терминального алкина в 5 мл абсолютного бензола и 2,2 ммоль фенилизоцианата. Затем к реакционной смеси добавили 3 капли триэтиламина. Реакцию проводили при комнатной температуре и перемешивании в течение 6 сут (до полного исчезновения исходного нитросоединения). Контроль за ходом реакции вели методом аналитической ТСХ. Затем в реакционную смесь добавили 2 капли воды, перемешали. Осадок дифенилмочевины отфильтровали через слой силикагеля, промыли бензолом. Реакционную смесь после упаривания растворителя на роторном испарителе подвергли колоночной хроматографии. По данной методике были получены соединения **4**, **5** и **6** с выходами 77%, 36% и 43% соответственно (рис. 3).

(4-Метоксифенил)-[2-(5-(ацетоксиметил)изоксазол-3-ил)-циклопентил]-метанон 4 (77%). Масло.

ИК-спектр (KBr): 2957, 2871, 1748, 1670, 1600, 1575, 1511, 1441, 1260, 1228, 1173, 1030 cm^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 7,96 д (2H, H-Ar(a), $J = 8,83$ Гц); 6,93 д (2H, H-Ar(c), $J = 8,96$ Гц); 6,15 с (1H, H-изокс.), 5,09 с (2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3,98–4,09 м (1H, H-8, $J = 8,83$ Гц); 3,80 м (1H, H-12, $J = 8,19$ Гц); 3,86 с (3H, $-\text{OCH}_3$); 2,20–2,31 м (2H, H-9^A + H-11^A); 2,10 с (3H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$); 1,78–2,00 м (4H, H-10 α + H-10 β + H-9^B + H-11^B).

(4-Метоксифенил)-[2-(5-(4-пентилоксифенил)изоксазол-3-ил)-циклопентил]-метанон 5 (36%). Масло.

ИК-спектр (KBr): 3070, 2955, 2870, 1668, 1614, 1515, 1455, 1352, 1254, 1176, 1028 cm^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 8,00 д (2H, H-Ar(a), $J = 8,96$ Гц); 7,64 д (2H, H-Ar(c), $J = 8,96$ Гц); 6,92 м (4H, H-Ar(b) + H-Ar(d), $J = 8,45$ Гц); 4,07 дкв (1H, H-8, $J_1 = 14,34$ Гц; $J_2 = 8,71$ Гц; $J_3 = 2,05$ Гц); 3,97 т (2H, H-e, $J = 6,66$ Гц); 3,78–3,87 м (5H, $-\text{OCH}_3$ + H-12, $J = 8,19$ Гц); 2,23–2,33 м (2H, H-9 + H-11, $J_1 = 11,52$ Гц; $J_2 = 6,17$ Гц); 1,80–2,04 м (4H, H-10 α + H-10 β + H-11 + H-11); 1,78 кв (2H, H-e, $J_1 = 13,57$ Гц; $J_2 = 6,66$ Гц); 1,33–1,48 м (4H, H-g + H-h); 0,93 т (3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7,17$ Гц).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., CDCl_3): 199,94 (C=O); 169,60 (C-3); 166,77 (C-b'); 163,41 (C-d'); 160,44 (C-1); 130,83 (C-a); 128,38 (C-a'); 127,18 (C-c); 120,08 (C-c'); 114,68 (C-d); 113,65 (C-b); 97,56 (C-2); 66,03 (C-e); 55,36 ($-\text{OCH}_3$); 51,25 (C-8); 39,42 (C-12); 32,38 (C-f); 31,66 (C-11); 28,75 (C-9); 28,06 (C-g); 25,35 (C-10); 22,35 (C-h); 13,91 (C-i).

2-[1-(Гидроксиимино)-3-(4-пентилоксифенил)проп-2-инил]-циклопентил-(4-метоксифенил)метанон 6 (43%). Кристаллы. $T_{\text{пл}} = 120\text{--}122^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (KBr): 3372, 3312, 2956, 2871, 2195, 1747, 1668, 1600, 1505, 1444, 1256, 1171, 1005 cm^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 8,00 д (2H, H-Ar(a), $J = 8,96$ Гц); 7,46 д (2H, H-Ar(c), $J = 8,71$ Гц); 7,28 с (1H, $-\text{OH}$); 6,93 д (2H, H-Ar(b), $J = 8,71$ Гц); 6,86 д (2H, H-Ar(d), $J = 8,96$ Гц); 4,06 кв (1H, H-8, $J_1 = 15,36$ Гц; $J_2 = 8,19$ Гц); 3,97 т (2H, H-e, $J = 6,40$ Гц); 3,80 с (3H, $-\text{OCH}_3$); 3,67 кв (1H, H-12, $J_1 = 16,90$ Гц; $J_2 = 8,19$ Гц); 2,20–2,34 м (2H, H-9 + H-11); 1,85–2,10 м (4H, H-10 α + H-10 β + H-11 + H-9); 1,80 кв (2H, H-e, $J_1 = 13,31$ Гц; $J_2 = 6,91$ Гц); 1,35–1,50 м (4H, H-g + H-h); 0,93 т (3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 6,91$ Гц).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., CDCl_3): 202, 1 (C=O); 163,74 (C-1); 160,90 (C-b'); 151,74 (C-d'); 130,85 (C-c); 128,89 (C-a); 124,10 (C-a'); 119,55 (C-c');

114,66 (C-b); 113,94 (C-d'); 95,08 (C-2); 86,19 (C-3); 68,16 (–OCH₃); 55,43 (C-8); 55,30 (C-e); 31,80 (C-12); 31,42 (C-f); 28,75 (C-9); 28,08 (C-g); 25,38 (C-10 + C-11); 22,39 (C-h); 13,97 (C-i).

Заключение. Таким образом, в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с хорошими выходами были синтезированы циклоаддукты, представляющие собой новые изоксазолпропаноиды, что обеспечивает реализацию схемы двойного изоксазольного подхода в синтезе новых *аза*-, *окса*-аналогов простагландинов и расширяет возможности применения «нитрилоксидной» технологии в синтезе сложных природных соединений.

Литература

1. Лахвич, Ф. А. Синтез, химические трансформации и проблемы применения производных изоксазола в полном химическом синтезе природных соединений / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева, А. А. Ахрем // ХГС. – 1989. – № 4. – С. 435–453.

2. Антоневиц, И. П. Взаимодействие 3-фенил-циклопентеноизоксазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.

3. Антоневиц, И. П. Изучение реакции 1,4-присоединения нитрометана к 4-метокси-фенил (циклопент-1-енил)метанону / И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 14–18.

4. Shang, Y-J. Soluble polymer-supported synthesis of isoxazoles / Y-J. Shang, Y-G. Wang // Tetrahedron Lett, 2002. – Vol. 43. – № 12. – P. 2247–2249.

5. Morrocchi, S. On the reaction between nitrile oxides and arylacetylenes / S. Morrocchi, A. Ricca, A. Zanarotti // Tetrahedron Lett, 1969. – № 39. – P. 3329–3332.

Поступила 26.03.2010

УДК 547.232

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

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ 5-БРОМ-6-ГИДРОКСИЦИКЛОПЕНТАНОИЗОКСАЗОЛИНОВ

Титульная реакция была изучена как метод получения функционализированных цикlopентаноидных синтонов в полном синтезе аналогов простагландинов, в том числе посредством нитрилоксидного подхода. В результате восстановительного расщепления ряда 5-бром-6-гидроксициклопентаноизоксазолинов с хорошими выходами были выделены соответствующие α,β -еноны и β -гидроксикетоны, причем последние были получены преимущественно как *цис*-изомеры наряду с *транс*-продуктами. Синтезированные соединения являются интермедиатами в полном синтезе аналогов простагландинов, а также представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества.

The title reaction has been studied as the method of the functionalized cyclopentanoid syntons formation, the key intermediates in prostaglandin analogues synthesis, e. g. by nitrile oxides approach. The reductive cleavage of 5-brom-6-hydroxycyclopentanoisoxazolin leads with good yields to a number of α,β -enones and β -hydroxyketones, the latest being obtained mainly as *cis*-isomers along with *trans*-byproducts. The synthesized substances are intermediates in total synthesis of prostaglandin analogues, as well as perspective biologically active compounds.

Введение. Получение изоксазолинов и их раскрытие широко используется в современном органическом синтезе для решения двух основных синтетических задач: во-первых, для построения углеродного скелета целевого соединения; во-вторых, с целью формирования заданной функциональности [1–4]. Использование «изоксазольного» подхода обусловлено тем, что, с одной стороны, данные гетероциклические соединения легко доступны в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения непредельных диполярофилов к разнообразным нитрилоксидным диполям, что обеспечивает широкие возможности построения структуры целевого соединения. С другой стороны, изоксазолины или изоксазолы, характеризуются латентной бифункциональностью, в результате реализации которой можно получить разнообразные дициклические соединения: γ -аминоспирты, β -гидроксикетоны, β -гидроксинитрилы, β -гидроксикислоты [3] (схема 1). При этом, как образование изоксазольных гетероциклов, так и их раскрытие протекает с высокой регио- и стереоселективностью, что особенно важно в синтезе природных и родственных им соединений.

Как правило, схема синтеза с использованием изоксазольных интермедиатов включает:

1) реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения генерируемых *in situ* нитрилоксидов к ненасыщенным диполярофилам с образованием изоксазолов или изоксазолинов;

2) разнообразные трансформации в остальной части молекулы, поскольку изоксазольный цикл обладает относительной устойчивостью к действию различных реагентов;

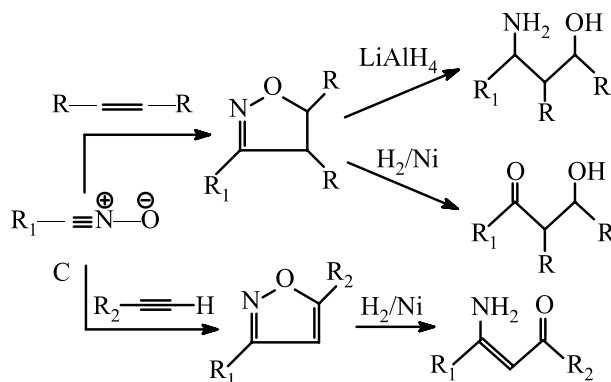


Схема 1

3) реализацию латентной дифункциональности изоксазольного (изоксазолинового) гетероцикла с образованием дифункциональных фрагментов в структуре целевого соединения.

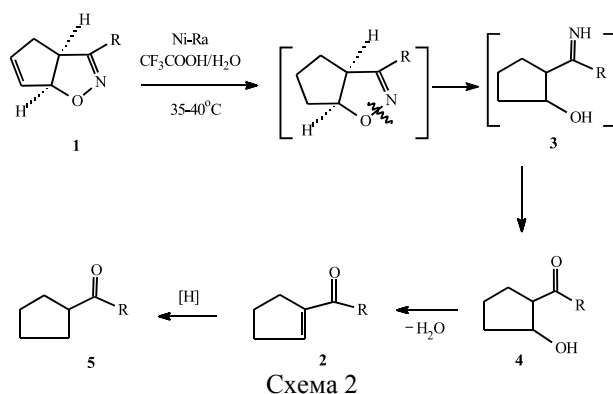
Следует отметить, что как методы синтеза, так и методы раскрытия изоксазольного (изоксазолинового) гетероциклов хорошо разработаны, отличаются хорошими выходами, высокой регио- и стереоселективностью, что позволяет говорить о применении «нитрилоксидной» технологии в синтезе разнообразных органических соединений [4].

Основная часть. Ранее нами было показано, что в результате восстановительного расщепления цикlopентеноизоксазолинов **1** под действием Ni–Ra в 70%-ной трифторуксусной кислоте были получены с умеренными выходами в качестве основных продуктов соответствующие еноны **2** (схема 2) [5]. Как известно, восстановительное расщепление изоксазолинов является сложным многостадийным процессом. На основании литературных и экспериментальных данных для раскрытия цикlopентеноизоксазолинов **1** была

предложена схема, которая включает: 1) расщепление N–O-связи изоксазолинового цикла с образованием промежуточных иминоспиртов **3**; 2) гидролиз последних в условиях реакции в соответствующие гидроксикетоны **4**; 3) внутримолекулярную дегидратацию с образованием енонов **2** (схема 2). Следует отметить, что при достаточно высокой активности никеля Ренея в условиях реакции возможно дальнейшее гидрирование енонов в насыщенные ацилциклопентаны **5**. Таким образом, в результате восстановительного расщепления циклопентеноизоксазолинов в качестве основных продуктов были получены еноны **2** наряду с гидроксикетонами **4** и насыщенными кетонами **5**.

Полученные соединения представляют собой перспективные синтоны для синтеза новых аза-, оксапростаноидов.

В рамках продолжения данных исследований нами были изучены реакции восстановительного расщепления некоторых функционализированных производных циклопентаноизоксазолинов.



Выбор исходных соединений обусловлен тем, что в природных простагландинах в циклопентановое кольцо входят кислородсодержащие функциональные группы, прежде всего гидроксильные и (или) карбонильная. Очевидно, что введение таких функций в циклопентановое кольцо позволит повысить вероятность проявления целевыми продуктами биологической активности.

Фармакоформные кислородсодержащие группы могут быть введены в исходные циклопентеноизоксазолины различными методами. Так, функционализация циклопентанового кольца изоксазолинов **1** может быть реализована в результате *цис*-гидроксилирования двойной связи в условиях реакции Вагнера с образованием соответствующих *цис*-диолов [6].

Другой подход представлен синтетической схемой, которая включает эпексидирование циклопентеноизоксазолинов **1** с образованием соответствующих оксиранов [7]. Раскрытие по-

следних под действием бромоводородной кислоты приводит к бромгидринам **6** [8]. В этой связи на данном этапе работы необходимой синтетической задачей явилось изучение восстановительного расщепления полученных функционализированных производных циклопентаноизоксазолинов **6**, содержащих как алкильный, так и арильный заместители (схема 3).

Реакцию проводили с использованием никеля Ренея в водной трифторуксусной кислоте (1 : 6) при перемешивании и комнатной температуре. При этом восстановление осуществлялось водородом, образующимся непосредственно в реакционной смеси в результате взаимодействия никеля Ренея с трифторуксусной кислотой. После водной обработки реакционной смеси и хроматографического разделения были выделены соответствующие еноны **7** и стереоизомерные гидроксикетоны **8** и **9** (схема 3).

Так, восстановительное расщепление изоксазолина **6a** привело к продуктам с суммарным выходом 43,3%, а из изоксазолина **6b** енон и гидроксикетон были получены с выходом 42,6%. Результаты реакции приведены в таблице.

Очевидно, что, как и в случае нефункционализированных производных, восстановительное расщепление изоксазолинового гетероцикла в бромгидринах **6** идет через ряд стадий, включающих образование промежуточных гидроксиминов, гидроксикетонов **8** и **9**, внутримолекулярная дегидратация которых в среде трифторуксусной кислоты приводит к соответствующим енонам **7**. Очевидно, что превращению гидроксикетонов в еноны способствует образование энергетически выгодной π,π-сопряженной системы.

Интересно, что в результате восстановительного расщепления бромгидрина с метокси-фенильным заместителем **6b** удалось разделить в индивидуальном виде стереоизомерные продукты **8b** и **9b**.

Вывод об образовании изомеров сделан на основании рассмотрения констант спин-спинового взаимодействия. Получение двух стереоизомерных гидроксикетонов также подтверждается данными ¹³C-ЯМР-спектров.

Следует отметить, что ранее стереоизомерные *цис*- и *транс*-гидроксикетоны были получены посредством каталитического гидрирования циклопентеноизоксазолинов **1**, содержащих ароматический, но не алкильный заместитель в боковой цепи [8]. С другой стороны, при восстановительном расщеплении циклопентеноизоксазолинов **1** под действием никеля Ренея в водной трифторуксусной кислоте образование *цис*- и *транс*-гидроксикетонов нами не наблюдалось.

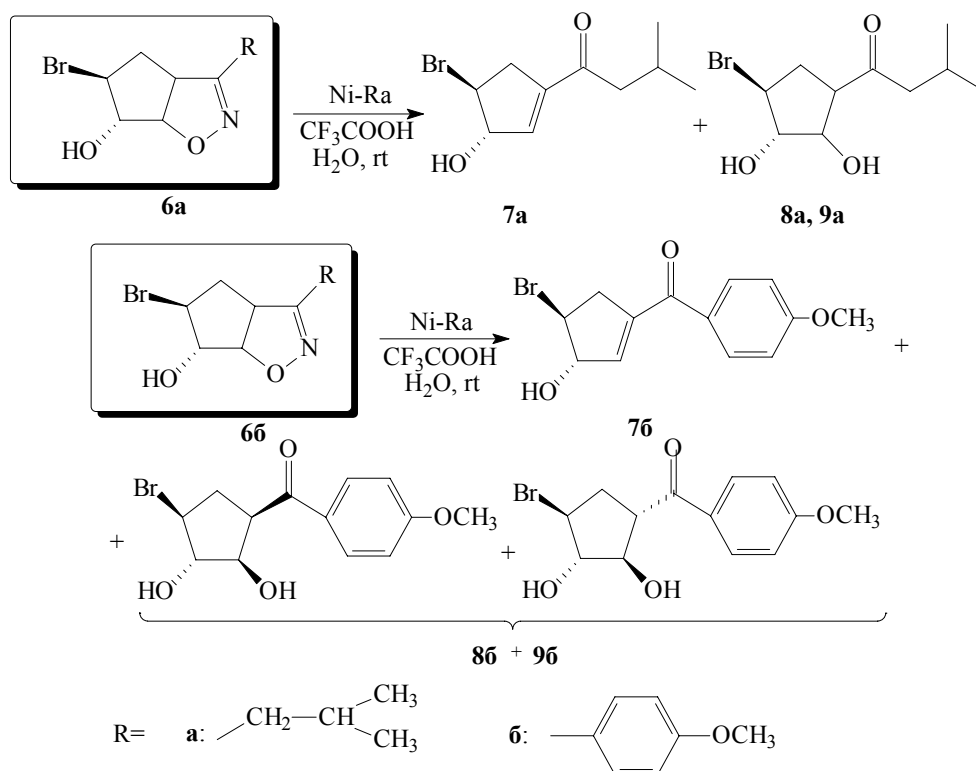


Схема 3

**Результаты восстановительного расщепления
5-бром-6-гидроxicиклопентано-
изоксазолинов 6 а, б**

Но- мер со- ед.	Структурная формула	Время реак- ции	Вы- ход, %	$T_{\text{пл}},$ °C
7a		6 сут	29,2	Масло
8a + 9a		6 сут	14,1	Масло
7b		2 сут	21,9	Масло
8b		2 сут	13,8	140– 142
9b		2 сут	6,9	143– 145

Очевидно, что образование стереоизомеров можно объяснить протекающей в присутствии кислоты енолизацией первоначально образующегося *цис*-продукта 8 и последующей изоме-

ризации промежуточного енола в продукт 9 с относительным *транс*-расположением боковых цепей в циклопентановом кольце (схема 4).

При этом превращение *цис*- в *транс*-гидроксикетон, по-видимому, обусловлено меньшими пространственными трудностями, возникающими в структуре последнего, что наглядно видно при рассмотрении шаростержневых трехмерных моделей этих соединений (рис. 1 и 2).

Структура полученных продуктов доказана спектральными методами. Так, в ИК-спектрах енонов по сравнению со спектрами исходных бромгидринов 6 наиболее характерным является появление полосы в области $1636\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, соответствующей карбонильной группе, сопряженной с кратной связью, а в случае ароматического заместителя – и с бензольным кольцом.

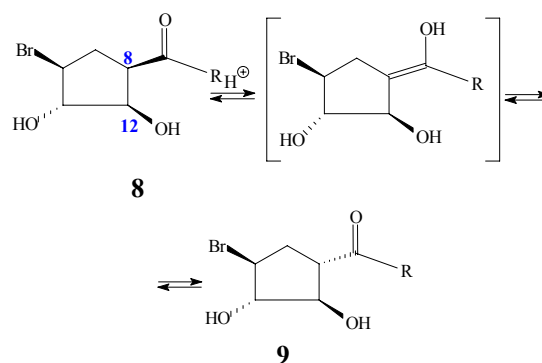


Схема 4

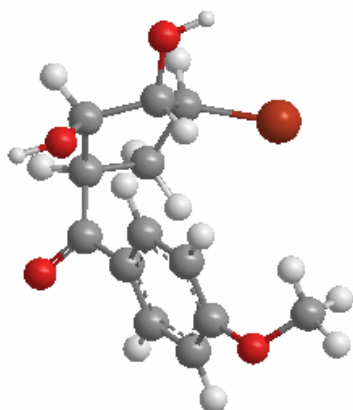


Рис. 1. Шаростержневая модель
цис-гидроксикетона **86**

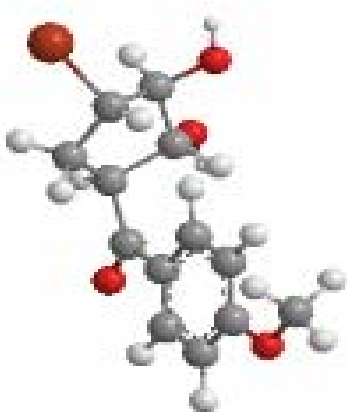


Рис. 2. Шаростержневая модель
транс-гидроксикетона **96**

Образование енонов **7** подтверждается появлением в ПМР-спектрах сигнала в области 6,4 м. д., отвечающего винильному протону Н-12 (по простагандиновой нумерации), сопряженной с карбонильной группой. Поскольку в продуктах **7** отсутствует протон Н-8, то исчезает его сигнал по сравнению со спектрами исходных **6**.

В ИК-спектрах гидроксикетонов **8** и **9** присутствует широкая полоса поглощения в области 3300 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям связи О–Н, что доказывает наличие в молекуле гидроксильных групп.

Кроме того, образование продуктов **8** и **9** однозначно подтверждается при рассмотрении их ПМР-спектров, которые по наиболее характерным сигналам соответствуют спектрам аналогичных гидроксикетонов, полученных ранее в результате восстановительного расщепления цикlopентеноизоксазолинов **1**. Так, сигналы, отвечающие Н-8 и Н-12, проявляются в области 3,9–4,0 и 5,0–5,1 м. д. соответственно, то есть смещаются в более сильное поле относительно их положения в исходных изоксазолинах.

Спектральные характеристики выделенных продуктов приведены в экспериментальной части.

Экспериментальная часть. ИК-спектры полученных соединений были записаны на ИК-Фурье-спектрометре «Nexus» («Nicolet») в тонком слое для маслообразных продуктов или таблетках КВг для кристаллов. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР растворов веществ в CDCl_3 с ТМС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках с силикагелем «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO_4 .

Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [9].

Восстановительное расщепление изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте. 1,60 ммоль 5-бром-6-гидроксициклопента-ноизоксазолина **6** растворяли в смеси, состоящей из 26 мл трифторуксусной кислоты и 4 мл воды. К полученному раствору небольшими порциями в течение 2 ч добавили 2,6 г Ni/Ra. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до исчезновения исходного изоксазолина. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью аналитической ТСХ. При использовании никеля Ренея средней активности взаимодействие протекало в течение 6 сут, в случае, когда активность реагента была более высокая, – 2 сут. Реакционную смесь нейтрализовали насыщенным раствором соды, экстрагировали диэтиловым эфиром, объединенные органические слои промыли водой. Органический экстракт сушили Na_2SO_4 . Полученный после удаления растворителя остаток разделяли методом колонной хроматографии на силикагеле, элюент эфир : гексан.

1-(4-Бром-3-гидроксициклопент-1-енил)-3-метилбутан-1-он 7a. (29,2%). Масло.

ИК-спектр (тонкий слой): 3391, 2957, 2871, 1667, 1547, 1465, 1368, 1293, 1180 см^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 6,58 т (1H, Н-12, $J_1 = 1,15$ Гц); 5,15 м (1H, Н-11, $J_1 = 3,30$ Гц; $J_2 = 1,15$ Гц); 4,14 м (1H, Н-10, $J_1 = 13,31$ Гц; $J_2 = 6,20$ Гц); 2,83 дд (2H, Н-9, $J_1 = 13,31$ Гц; $J_2 = 6,20$ Гц); 2,55 д (2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$, $J = 6,70$ Гц); 2,18 м (1H, $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, $J_1 = 13,31$ Гц; $J_2 = 6,70$ Гц); 0,94 с (3H, $-\text{CH}_3$); 0,92 с (3H, $-\text{CH}_3$).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., CDCl_3): 195,75 (C=O); 144,65 (C-12); 139,88 (C-8); 85,37 (C-11); 51,90 ($-\text{CH}_2-$); 39,85 (C-10); 33,93 (C-9); 25,07 ($-\text{CH}-$); 22,61 ($(-\text{CH}_3)_2$).

1-(4-Бром-2,3-дигидроксициклопентил)-3-метилбутан-1-он 8a + 9a. (14,1%). Масло.

ИК-спектр (тонкий слой): 3404, 1700, 1610, 1516, 1443, 1180 cm^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 5,00–5,08 м (1H; H-12; $J_1 = 6,91$; $J_2 = 1,28$); 4,12 кв (1H; H-10; $J_1 = 11,52$; $J_2 = 5,38$); 3,95–4,02 м (1H; H-8; $J_1 = 12,52$; $J_2 = 6,91$); 3,84 т (1H, H-11; $J = 4,80$); 2,83 дд (2H, H-9, $J_1 = 17,15$ Гц; $J_2 = 6,14$ Гц); 2,56 с (3H, $-\text{CH}_3$); 2,54 с (3H, $-\text{CH}_3$).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., CDCl_3): 200,39 (C=O); 90,81 (C-12); 85,37 (C-11); 55,27 (C-10); 51,27 ($-\text{CH}_2-$); 49,21 (C-8); 47,07 (C-9); 24,61 ($-\text{CH}-$); 22,63 ($(-\text{CH}_3)_2$).

(4-Бром-3-гидроксициклопент-1-енил) (4-метоксифенил)метанол 76. (21,9%). Масло.

ИК-спектр (тонкий слой): 3401, 2962, 2935, 2840, 1636, 1510, 1259, 1173, 1025, 843 cm^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 7,82 д (2H, H-Ar(a), $J = 8,71$ Гц); 6,92 д (2H, H-Ar(b), $J = 8,71$ Гц); 6,36 кв (1H, H-12, $J_1 = 2,82$ Гц, $J_2 = 1,54$ Гц); 5,17 м (1H, H-11, $J_1 = 3,07$ Гц, $J_2 = 1,54$ Гц); 4,24 кв (1H, H-10, $J_1 = 12,29$ Гц, $J_2 = 6,02$ Гц); 3,88 с (3H, $-\text{OCH}_3$); 3,25–3,40 уш. с ($-\text{OH}$); 3,45 дд (1H, H^A-9, $J_1 = 17,15$ Гц, $J_2 = 7,43$ Гц) + 3,03 (1H, H^B-9, $J_1 = 17,15$ Гц, $J_2 = 6,14$ Гц; $J_3 = 1,28$ Гц).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., CDCl_3): 191,75 (C=O); 163,53 (C-b'); 143,18 (C-12); 140,79 (C-8); 131,50 (C-a); 129,58 (C-a'); 113,72 (C-b); 85,25 (C-OH); 55,44 ($-\text{OCH}_3$); 51,75 (C-Br); 41,40 (C-9).

(4-Бром-2,3-дигидроксициклопентил) (4-метоксифенил)метанол 86. (13,8%). Кристаллы. $T_{\text{пл}} = 140\text{--}142^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (KBr): 3440, 3377, 2933, 1668, 1602, 1510, 1264, 1161, 1117, 834 cm^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 7,82 д (2H, H-Ar(a), $J = 8,71$ Гц); 6,92 д (2H, H-Ar(b), $J = 8,71$ Гц); 6,36 д (1H, H-12, $J = 1,54$ Гц); 5,17 м (1H, H-11, $J_1 = 3,07$ Гц; $J_2 = 1,54$ Гц); 4,24 дкв (1H, H-10, $J_1 = 12,29$ Гц; $J_2 = 7,43$ Гц; $J_3 = 6,14$ Гц); 3,88 с (3H, $-\text{OCH}_3$); 3,25–3,40 уш. с ($-\text{OH}$); 3,45 дд (1H, H-9, $J_1 = 17,15$ Гц; $J_2 = 7,43$ Гц) + 3,03 (1H, H-9, $J_1 = 17,15$ Гц; $J_2 = 6,14$ Гц; $J_3 = 1,28$ Гц).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., CDCl_3): 198,66 (C=O); 164,04 (C-b'); 131,23 (C-a); 128,72 (C-a'); 113,95 (C-b); 85,01 (C-12); 78,50 (C-11); 55,51 ($-\text{OCH}_3$); 49,27 (C-Br); 45,37 (C-8); 30,88 (C-9).

(4-Бром-2,3-дигидроксициклопентил) (4-метоксифенил)метанол 96. (6,9%). Кристаллы. $T_{\text{пл}} = 143\text{--}145^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (KBr): 3391, 2931, 1663, 1600, 1512, 1235, 1172, 1119, 834 cm^{-1} .

Спектр ПМР (δ м. д., CDCl_3 , J Гц): 7,92 д (2H, H-Ar(a), $J = 8,96$ Гц); 6,96 д (2H, H-Ar(b),

$J = 8,71$ Гц); 4,33 т (1H; $J = 5,63$ Гц); 4,26 т (1H; $J = 5,63$ Гц); 4,00 кв (1H; H-10; $J = 7,43$ Гц); 3,85–3,95 м (4H; $-\text{OCH}_3$ + H-8); 2,47–2,71 м (2H, H-9, $J_1 = 13,83$; $J_2 = 8,19$; $J_3 = 4,35$).

Спектр ЯМР C^{13} (δ м. д., CDCl_3): 199,56 (C=O); 164,17 (C-b'); 130,91 (C-a); 129,15 (C-a'); 114,05 (C-b); 85,02 (C-12); 77,51 (C-11); 55,57 ($-\text{OCH}_3$); 49,29 (C-Br); 45,20 (C-8); 36,49 (C-9).

Закключение. Установлено, что восстановительное расщепление функционализированных по цикlopentanовому кольцу цикlopentanойзосазолинов под действием никеля Ренея в водной трифторуксусной кислоте приводит к образованию соответствующих α , β -енонов и β -гидроксикетонов в виде *цис*- и *транс*-изомеров с умеренными выходами. Таким образом, в результате реализации латентной дифункциональности исходных 5-бром-6-гидроксициклопентанойзосазолинов осуществлен синтез новых функционализированных цикlopentanойдных предшественников простаноидов с алкильным и арильным заместителями. Полученные соединения, с одной стороны, являются синтонами в полном синтезе аналогов простагландинов, формирование второй боковой цепи в которых возможно различными методами, в том числе с использованием нитрилоксидной технологии. С другой стороны, полученные вещества представляют самостоятельный интерес как потенциальные биологически активные соединения.

Литература

1. Лахвич, Ф. А. Производные изосазола в синтезе простаноидов / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева // Журн. орган. химии. – 1999. – Т. 35, вып. 12. – С. 1749–1781.
2. Котяткина, А. И. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов в синтезе природных соединений и их аналогов / А. И. Котяткина, В. Н. Жабинский, В. А. Хрипач // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 8. – С. 730–743.
3. Лахвич, Ф. А. Синтез, химические трансформации и проблемы применения производных изосазола в полном химическом синтезе природных соединений / Ф. А. Лахвич, Е. В. Королева, А. А. Ахрем // Химия гетероцикл. соед. – 1989. – № 4. – С. 435–453.
4. Изосазолиновый подход к синтезу 7-кетопростаноидов / Ф. А. Лахвич [и др.] // Химия гетероцикл. соед. – 1988. – № 7. – С. 966–971.
5. Антонец, И. П. Взаимодействие 3-фенилциклопентенойзосазолина с никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / И. П. Антонец, Я. М. Каток, С. В. Нестерова // Труды БГТУ.

Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 8–11.

6. Антоневи́ч, И. П. Изучение перманганатного окисления цикlopентеноизоксазолинов / И. П. Антоневи́ч, С. В. Нестерова, Я. М. Като́к // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 14–18.

7. Синтез оксиранилциклопентаноизоксазолинов / Ф. А. Лахвич [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2009. – Т. 53. – № 1. – С. 74–78.

8. Антоневи́ч, И. П. Взаимодействие оксиранилциклопентаноизоксазолинов с бромистоводородной кислотой / И. П. Антоневи́ч, Я. М. Като́к, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 10–13.

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.

Поступила 26.03.2010

УДК 547.598.3

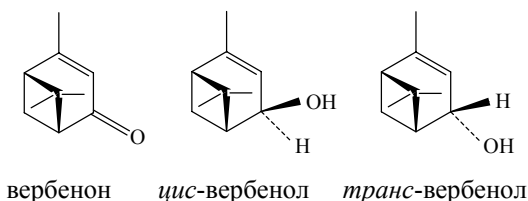
В. Л. Флейшер, доцент (БГТУ); И. Л. Лавринович, студент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЕРБЕНОНА

Рассмотрено влияние солей металлов лантаноидной группы на селективность восстановления вербенона NaBH_4 . Установлено, что использование солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ позволяет повысить содержание *цис*-вербенола в продуктах восстановления до 79–90% и значительно снизить количество вербанонов и вербанолов до (4–15%).

The influence of the metals' salts of the lanthanoid group on selectivity of NaBH_4 verbenone restoration has been considered. It has been established that the use of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ salts allows to increase the contents of *cis*-verbenol in products of restoration up to 79–90% and considerably decrease the quantity of verbanones and verbanols to (4–15%).

Введение. *Цис*-вербенол является ценным полупродуктом для синтеза многих душистых веществ, таких как цитраль, ментол, линалоол, гераниол, нерол, а также многих лекарственных препаратов, что обусловлено их высокой биологической активностью и антиоксидантными свойствами [1]. Вторичные продукты на основе *цис*- и *транс*-вербенолов обладают различными физико-химическими и органолептическими свойствами, а также, в связи с пространственной изомерией, образуются с различными количественными выходами.



Основным методом получения вербенолов является восстановление вербенона. Однако существующие восстановители не позволяют получать чистые стереоизомеры, что вызывает трудности с выделением отдельных изомеров из рацемической смеси.

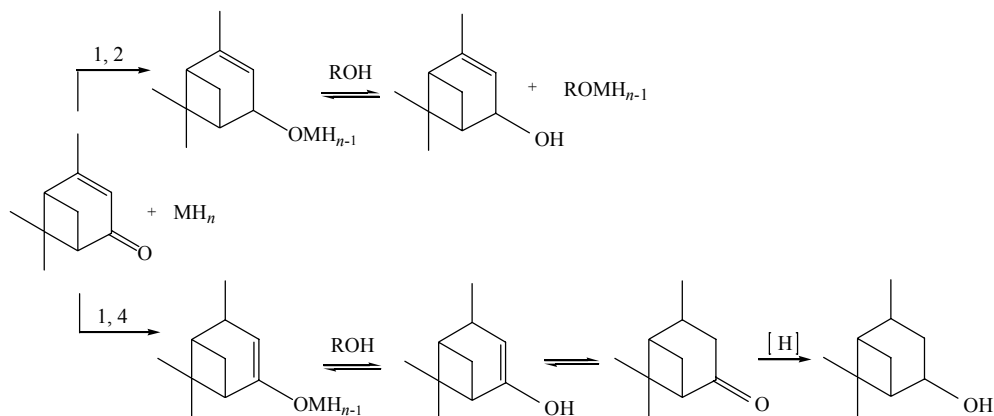
Одним из известных путей синтеза *транс*-вербенола является окисление α -пинена тетраацетатом свинца в неполярном растворителе [2]. Образующийся *цис*-2-ацетоксипин-3-ен при дальнейшей обработке ледяной уксусной кислотой претерпевает аллильную перегруппировку с образованием *транс*-вербенилацетата, который подвергают либо восстановлению алюмогидридом лития или омылению спиртовым раствором гидроксида калия с получением *транс*-вербенола с выходами 98 и 89% соответственно.

Исходным веществом для получения *цис*-вербенола служит вербенон, который является одним из основных продуктов жидкофазного окисления α -пинена кислородом [3]. В качестве восстановителей вербенона, как правило, применяют боргидрид натрия NaBH_4 или алюмогидрид лития LiAlH_4 .

Применение боргидрида натрия [4–6] приводит к недостаточной селективности восстановления. Продукты содержат смесь, состоящую из *цис*-вербенола (до 47%) и *транс*-вербенола (до 22%). Кроме этого, протекают побочные процессы восстановления, при которых образуются насыщенные спирты – вербанолы и насыщенные кетоны – вербаноны. Это объясняется тем, что α, β -ненасыщенные кетоны, в частности вербенон, имеют два возможных направления для нуклеофильной атаки ионами гидрида металла (рисунок). Атака по карбонильному атому углерода приводит к образованию аллильного спирта, а по β -углеродному атому дает енол соответствующего насыщенного кетона, который может быть в дальнейшем восстановлен до насыщенного спирта. Поэтому для получения чистого *цис*-вербенола необходима дополнительная очистка от побочных продуктов, вначале перекристаллизацией, например, из пентана, а затем сублимацией выделенного продукта.

Использование алюмогидрида лития [7–10] позволяет увеличить селективность процесса, однако, данный восстановитель обладает рядом недостатков. Это дорогостоящий реагент, с которым необходимо работать только в инертной атмосфере в среде абсолютных не гидроксилсодержащих растворителей.

Для улучшения стереоселективности восстановления α, β -енонов боргидридом натрия эффективным является использование солей металлов лантаноидной группы [11]. Было установлено, что присутствие в реакционной смеси ионов Ln^{3+} главным образом катализирует разложение BH_4^- гидроксилсодержащим растворителем (из которых чаще всего используют метиловый или изопропиловый спирты) с образованием алкоксиборгидридов, которые ответственны за селективность. Кроме этого, присутствие ионов Ln^{3+} усиливает аксиальную атаку на циклогексановую систему, что также повышает селективность восстановления.



Основные направления восстановления вербенона гидридами металлов

В работе рассмотрены некоторые факторы, влияющие на стереоселективность вербенонa, а также отмечено, что присутствие $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ способствует селективному восстановлению вербенонa в *цис*-вербенол. Авторами установлено, что значительное понижение температуры процесса восстановления ниже 0°C практически не влияет на стереоселективность. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителя смеси изопропиловый спирт – вода в соотношении 5 : 1, при температуре -10°C и продолжительности 1,5 ч. При этом получен продукт восстановления, имеющий следующий состав, %: *цис*-вербенонa – 94, *транс*-вербенонa – 2, вербенонa и вербенонa 4%.

Благотворное влияние Ce^{3+} было выявлено и при восстановлении других α , β -енонов, в частности карвона [12]. Установлено, что использование реагента Luche ($\text{NaBH}_4 - \text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) приводит к стереоселективному восстановлению (–)-карвона при комнатной температуре к (–)-карвеолу с выходом 90% и чистотой изомера 98%.

В более ранней работе [13] в качестве «модификаторов» боргидрида натрия при исследовании стереоселективности восстановления циклопентенонa использовались соли La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} . Установлено, что наибольшим эффектом обладают катионы церия, самария и европия. При их использовании доля *цис*-изомеров составляла 93–97%, а в качестве побочных продуктов восстановления обнаружен только насыщенный спирт.

Таким образом, из зарубежной литературы известно о благотворном влиянии солей церия (III) на стереоселективность восстановления вербенонa и отсутствует какая-либо информация об использовании других солей редкоземельных элементов. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния солей металлов лантаноидной группы на стереоселективность восстановления вербенонa.

Основная часть. При выполнении данной работы для анализа исходного вербенонa и

продуктов восстановления использовался метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Анализ проводили на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке из нержавеющей стали длиной 30 м и внутренним диаметром 0,33 мм, неподвижная фаза – OV-101. Анализ осуществляли при температуре термостата колонки 80°C , испарителя – 240°C . Скорость газа-носителя (азот) составляла 50 мл/мин, водорода – 28 мл/мин, воздуха – 145 мл/мин. Избыточное давление на входе в колонку – 30 кПа.

В работе использовали вербенон, полученный окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта [3] при температуре 80°C [14]. По данным анализа ГЖХ вербенон содержал 96% основного вещества.

В качестве солей металлов лантаноидной группы использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Восстановление осуществляли по методике согласно [15]. В трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной термометром, холодильником, капельной воронкой, магнитной мешалкой, растворяли 1,25 г (0,033 моль) NaBH_4 в 50 мл 20%-ного водного раствора изопропилового спирта и охлаждали до температуры минус $2 \pm 0^\circ\text{C}$. Отдельно готовили раствор 0,0033 моль соли металла лантаноидной группы в 5 г (0,033 моль) вербенонa. Смешение реагентов проводили, добавляя раствор соли металла лантаноидной группы в вербенон к спиртовому раствору NaBH_4 , поддерживая температуру ниже 0°C . Смешение спиртового раствора NaBH_4 с $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приводило к повышению температуры реакционной массы до $15\text{--}20^\circ\text{C}$ и интенсивному выделению водорода. Такая система обладала недостаточной активностью и стереоселективностью. Перемешивание продолжали 3 ч. По окончании реакции избыток гидрида разрушали прибавлением разбавленной HCl (5%-ный водный раствор) до прекращения выделения водорода.

Результаты восстановления вербенона NaBH_4 в присутствии металлов лантаноидной группы

Используемая соль	Содержание компонентов в восстановленном продукте, %		
	исходный вербенон	<i>цис</i> -/ <i>транс</i> -вербенолы	вербанолы и вербаноны
Без соли	3	32 / 18	47
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$	2	90 / 4	4
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	2	87 / 4	7
$\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$	1	82 / 6	11
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	2	79 / 4	15

Затем реакционную смесь переносили в делительную воронку, разбавляли водой и тщательно экстрагировали диэтиловым эфиром (3×50 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывали насыщенным раствором NaCl , сушили безводным Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и охлаждения до комнатной температуры образовывалась кристаллическая масса с выходом 4,0–4,5 г, которую подвергали газохроматографическому анализу. Результаты анализа представлены в таблице.

Заключение. Анализ полученных результатов показал, что из применяемых солей наибольшее влияние на стереоселективное восстановление вербенона оказывает наличие соли церия. При этом необходимо отметить, что присутствие солей металлов лантаноидной группы в целом повышает выход *цис*- и снижает количество *транс*- изомеров, а также содержание насыщенных кетонов и спиртов в продуктах восстановления. Таким образом, из исследуемых нами солей, установлено, что наибольшей селективностью обладает соль церия, что подтверждается многочисленными литературными данными по восстановлению других ненасыщенных кетонов.

Литература

- Ильина, И. И. Каталитический синтез душистых веществ и растительных монотерпенов / И. И. Ильина, Н. В. Максимчук, В. А. Семиколенов // Рос. хим. журнал. – 2004. – Т. XLVIII. – № 3. – С. 38–53.
- Whithman, G. H. The Reaction of α -Pinene with Lead Tetraacetate / G. H. Whithman // J. Chem. Soc. – 1961. – P. 2232–2236.
- Способ получения вербенона: пат. 2250208 РФ, МПК С 07 С 49 / 623, 45 / 27 / Л. Л. Фролова, А. В. Кучин, И. В. Древаль, М. В. Пантелеева, И. Н. Алексеев; заявитель Инст. Химии. Коми науч. центра Уральского отд. РАН. – № 2003121762/04; заявл. 14.07.03; опубл. 20.04.05.
- Cooper, M. A. Stereochemistry of the Verbenols / M. A. Cooper, J. R. Salmon, D. Whittaker // J. Chem. Soc. (B). – 1967. – P. 1259–1261.
- Mori, K. Synthesis of Optically Pure (+)-*trans*-Verbenol and Its Antipode, the Pheromone of *Dendroctonus* Bark Beetles / K. Mori // Agr. Biol. Chem. – 1976. – Vol. 40. – № 2. – P. 415–418.

- Jackson, W. R. The Occurrence of 1,2- or 1,4-Addition in the Reduction of Some α,β -Unsaturated Ketones with Metal Hydrides / W. R. Jackson, A. Zurqiyani // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 5280–5287.

- Mori, K. Synthesis of Optically Pure (1S, 4S, 5S)-2-Pinen-4-ol (*cis*-Verbenol) and Its Antipode, the Pheromone of *Ips* Bark Beetles / K. Mori // Agr. Biol. Chem. – 1976. – Vol. 40. – № 8. – P. 1611–1615.

- Reece, C. A. Synthesis of the principal components of sex attractant from male *Ips confusus* frass: 2-methyl-6-methylene-7-octen-4-ol and (+)-*cis*-verbenol / C. A. Reece, J. O. Rodin // Tetrahedron. – Vol. 24. – P. 4249–4256.

- Nishino, C. Conformational Analysis of Verbenols and Related Alcohols by PMR Spectra with a Chemical Shift Reagent / C. Nishino, H. Takayanagi // Agr. Biol. Chem. – 1979. – Vol. 43. – № 11. – P. 2323–2329.

- Regan, A. F. The preparation and stereochemistry of the verbanols and verbanones / A. F. Regan // Tetrahedron. – Vol. 25. – P. 3801–3805.

- Благотворное влияние Ce^{III} на стереоселективность восстановления вербенона в *цис*-вербенол / Л. Л. Фролова [и др.] // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 2003. – № 2. – С. 475–478.

- Валеев, Р. Ф. Синтез и некоторые превращения (–)-карвеола / Р. В. Валеев, Н. С. Востриков, М. С. Мифтахов // Журн. орган. химии. – 2009. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 828–831.

- Gemal, A. Lanthanoid in Organic Synthesis. 6. The Reduction of α -Enones by Sodium Borohydride in the Presence of Lanthanoid Chlorides: Synthetic and Mechanistic Aspects / A. Gemal // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – Vol. 103. – P. 5454–5459.

- 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.

- Способ получения *цис*-вербенола: пат. 2189967 РФ, МПК С 07 С 29 / 143, С 07 С 35 / 28 / Л. Л. Фролова [и др.]; заявитель Инст. Химии. Коми науч. центра Уральского отд. РАН. – № 2001112749/04; заявл. 14.05.01; опубл. 27.09.02.

Поступила 26.03.2010

УДК 630.187.1:630.425

Д. С. Владыкина, магистрант (БГТУ); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ);
А. В. Саморядов, аспирант (БГЭУ)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ЕЛИ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ Г. МИНСКА

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел. Из отобранных образцов получены эфирные масла методом гидродистилляции. Выполнен качественный и количественный анализ эфирных масел елей, произрастающих на территории с различным уровнем загрязнения. В составе эфирного масла идентифицировано 43 компонента. Полученные данные свидетельствуют, что состав эфирных масел существенно зависит от степени загрязнения хвои и может быть использован как индикатор экологического состояния.

Conditions of the chromatography analysis of essential oils are selected up. Essential oil from the investigated samples is received by the method of hydrodistillation. The qualitative and quantitative analysis of essential oils of the spruces growing on sites with a various level of pollution is carried out. In the structure of essential oils 43 components are identified. Also the structure of oil mainly depends on the degree of pollution of needles and can be used as the indicator of the ecological condition of a region.

Введение. Обратной стороной промышленных достижений и благополучия является усиление загрязнения среды и пропорциональный ему рост числа заболеваний населения. В связи с этим целесообразно определение экологического состояния территории городов и промышленных зон. В настоящее время большое внимание уделяется методам биологической оценки, которые дают возможность прямого определения качества среды, ее опасности для человека. Наиболее приемлемым и значимым для этой цели считается использование физиолого-биохимических методов анализа древесных растений, изменчивости содержания биологически активных веществ в их ассимиляционном аппарате [1].

В г. Минске сосредоточено значительное количество промышленных объектов разнообразных не только по производимой продукции, но и по выбрасываемым в окружающую среду промышленным поллютантам, оказывающим неблагоприятное воздействие на экологическую систему в целом.

Леса города, занимая значительные площади 1083 га, выполняют важные рекреационные и средообразующие функции. В почвенно-гидрологических условиях Беларуси ель обыкновенная – одна из основных лесообразующих пород [2].

Важной задачей экологического мониторинга лесов является контроль за состоянием лесов для информационного обеспечения, принятия управленческих решений в области рационального природопользования, поддержания их устойчивости и функциональной эффективности экосистем в сочетании с системой оповещения хозяйственных и директивных органов и прогнозированием состояния лесов.

В связи с этим целью данной работы было изучение влияния техногенных факторов на качественный и количественный состав эфир-

ных масел елей, произрастающих вдоль кольцевой дороги г. Минска.

Основная часть. Объектами исследования служили 2040-летние деревья ели обыкновенной, произрастающие на территории г. Минска, находящиеся под различным антропогенным воздействием. Образцы хвои отбирали в осенне-зимние месяцы, когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [3].

На рисунке схематично приведена кольцевая дорога г. Минска с отметками мест отбора образцов. Как видно, образцы были отобраны с девяти участков с таким расчетом, чтобы полностью охватить периметр города. Во всех точках отбор образцов проводили с трех деревьев с целью контроля однородности образцов. В качестве эталона сравнения использовали древесную зелень, отобранную в Дзержинском районе внутри лесного массива в 5060 км от города в стороне от господствующих ветров (образец 10).

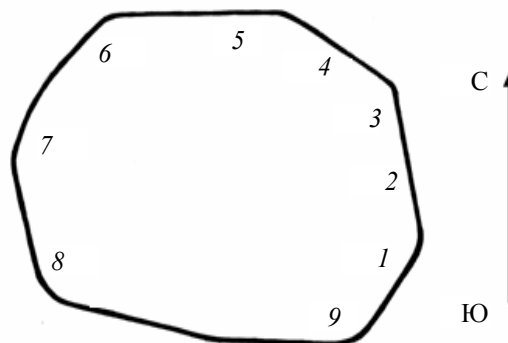


Схема отбора образцов хвои ели вдоль кольцевой дороги г. Минска

Отобранную хвою отделяли от стволиков, измельчали до размера 3–5 мм и из нее методом гидродистилляции отгоняли эфирное

масло, а количественный выход определяли вольюметрически.

Качественный и количественный анализ состава масел осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°C в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°C. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [4].

К числу наиболее опасных загрязнителей лесов относятся тяжелые и другие токсичные металлы. В избыточных количествах эти металлы способны нарушать жизнедеятельность растений. В соответствии с данными работы [5] высокой степенью загрязнения металлами от-

личаются южная и юго-восточная окраина города, где сосредоточено значительное количество крупных промышленных объектов (МАЗ, тракторный завод, ТЭЦ и т. д.). Кроме того, анализ розы ветров показал, что в данном регионе преобладают западные и северо-западные ветра, что также способствует увеличению антропогенной нагрузки на деревья, произрастающие на 1, 2 и 8 участках.

Общее количество выделенного масла существенно зависело от места отбора образцов хвои. Причем, как правило, содержание эфирного масла в «чистых» образцах 5 и 6 превышает на 50% содержание эфирного масла в более загрязненных образцах 7 и 8, что хорошо согласуется с данными работы [6].

Не менее чувствительным индикатором аэротехногенного загрязнения воздушной среды служит варьирование компонентного состава эфирного масла ассимиляционного аппарата хвойных древесных пород. По-видимому, оно обусловлено некоторым изменением метаболизма, возникающим в растении под влиянием аэротехногенных выбросов (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав эфирных масел ели

Соединение	Номер образца									
	Содержание, %									
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Сантен	0,45	1,24	0,84	0,98	1,29	1,15	0,71	0,46	0,95	1,92
Трициклен	0,97	1,36	1,46	1,42	1,49	1,37	0,39	0,32	1,72	2,26
α -Пинен	5,92	7,85	7,77	8,04	8,63	7,02	2,02	1,96	7,37	13,34
Камфен	15,41	18,30	19,51	21,29	18,41	16,91	4,37	3,27	21,09	27,04
Сабинен	0,31	0,11	0,38	0,43	0,73	0,35	0,17	0,08	0,49	0,25
β -Пинен	0,60	1,29	0,75	0,95	0,96	0,81	0,49	0,40	0,91	2,74
Мирицен	3,73	2,24	3,41	2,88	4,96	3,72	0,98	0,76	2,98	5,17
α -Фелландрен	0,10	0,16	0,12	0,12	0,11	0,09	0,03	0,03	0,10	0,61
3-Карен	0,25	0,09	0,14	1,76	0,06	0,34	0,05	0,29	0,32	0,53
α -Терпинен	0,36	0,11	0,24	0,33	0,31	0,26	0,05	0,15	0,26	0,33
<i>p</i> -Цимен	0,18	0,14	0,11	0,20	0,11	0,18	0,08	0,07	0,15	0,35
Лимонен (с β -фелландреном)	28,88	19,06	17,58	15,51	22,84	16,44	4,56	4,72	15,17	8,82
1,8-Цинеол	0,05	0,03	0,08	0,05	0,09	0,05	0,01	0,01	0,04	0,04
<i>транс</i> -Оцимен	0,16	0,13	1,01	0,30	0,56	0,22	0,01	0,04	0,07	0,08
γ -Терпинен	0,58	0,14	0,40	0,52	0,52	0,43	0,09	0,23	0,42	0,41
Терпинолен	0,63	0,48	0,65	0,80	0,55	0,51	0,15	0,27	0,53	1,03
Линалоол	0,19	0,33	0,26	0,30	0,44	0,41	0,30	0,48	0,30	0,16
Фенхол	0,15	0,28	0,38	0,18	0,18	0,24	0,11	0,10	0,17	0,09
Терпинен-1-ол	0,04	–	0,01	–	–	0,01	0,02	0,14	–	0,01
Камфора	2,49	1,39	2,67	3,13	5,02	1,57	1,30	1,63	2,99	4,26
β -Терпинеол	0,07	0,09	0,13	0,04	0,06	0,03	0,07	0,05	0,07	0,02
Борнеол	2,46	4,68	6,94	5,52	6,01	6,58	3,55	3,81	3,77	3,66
Терпинен-4-ол	0,92	0,24	0,86	1,01	1,17	1,18	0,94	3,07	0,93	0,71
1,8-Цименол	–	0,004	0,005	–	–	–	–	–	–	0,001
α -Терпинеол	1,70	0,92	2,64	2,68	4,09	3,45	2,70	6,67	2,96	1,65
γ -Терпинеол	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,16	0,01	0,04

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Метилтимол	0,01	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	—	0,04	0,03	—
Борнилацетат	27,22	30,72	22,42	25,13	14,68	24,14	47,81	38,07	27,03	19,76
Лонгипинен	0,004	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—
α -Терпинилацетат	1,26	0,43	0,18	0,95	0,53	1,75	3,48	6,73	0,48	0,46
α -Кубебен	0,04	0,08	0,11	0,03	0,07	0,08	0,04	0,08	0,06	0,02
β -Элемен	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,02	0,02	0,01
α -Илаген	0,04	0,06	0,02	0,02	—	0,12	0,51	0,30	0,08	0,04
Лонгифолен	0,06	0,06	0,02	0,11	0,04	0,08	0,33	0,17	0,07	0,10
β -Кариофиллен	0,03	0,09	0,12	0,09	0,13	0,24	0,60	1,01	0,30	0,08
α -Гумулен	0,05	0,09	0,13	0,12	0,16	0,28	1,63	0,90	0,29	0,08
γ -Мууролен	0,01	0,12	0,20	0,07	0,08	0,16	0,28	0,36	0,13	0,13
β -Селинен	0,002	0,003	0,002	—	0,002	0,01	0,05	0,03	0,01	—
α -Селинен	0,02	0,05	0,03	0,02	0,02	0,04	0,58	0,39	0,09	—
α -Мууролен	0,08	0,12	0,08	0,05	0,07	0,27	0,72	1,24	0,20	0,09
γ -Кадинен	0,004	0,16	0,11	0,09	0,10	0,42	1,85	1,62	0,29	0,13
δ -Кадинен	0,54	0,83	0,58	0,26	0,51	1,96	8,70	8,56	1,39	0,39
<i>Всего</i>	95,97	93,53	92,47	95,46	95,04	92,96	89,83	88,68	94,24	96,80

В составе эфирного масла было идентифицировано 43 компонента, общий вклад которых – более 90%. Как видно из табл. 1, основными компонентами эфирного масла сосны являются: α -пинен, камфен, мирцен, β -пинен, борнилацетат, лимонен, камфора, борнеол. Состав этих компонентов доминирует во всех образцах. Содержание практически всех остальных компонентов зависит от уровня загрязнения участка и изменяется сложным образом.

Как правило, при рассмотрении составов эфирных масел принято выделять фракции моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводов. Такое разделение связано, прежде всего, с различными путями биосинтеза и выполняемыми ими функциями. Вклад монотерпенои-

дов, интенсивность образования которых коррелирует с освещенностью, возрастает с увеличением прозрачности атмосферы, т. е. со снижением загрязнения. В эфирном масле хвои наиболее загрязненных образцов вклад этих компонентов снижается на 15–20% в сравнении с чистыми образцами. Такую закономерность можно объяснить, во-первых, возрастанием доли окислительных процессов, протекающих с участием монотерпеноидов под воздействием различного рода поллютантов, а во-вторых, под воздействием токсичных элементов могут изменяться механизмы биосинтеза компонентов эфирных масел.

Помимо этого, отмечается перераспределение в составе монотерпеновых углеводов (табл. 2).

Таблица 2

Фракционный состав эфирных масел елей

Наименование компонента	Номер образца									
	Содержание, % от фракции									
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Сантен	0,77	2,34	1,54	1,74	2,08	2,30	5,01	3,45	1,80	2,95
Трициклен	1,64	2,56	2,66	2,54	2,40	2,73	2,76	2,42	3,25	3,46
α -Пинен	10,03	14,83	14,16	14,37	13,91	14,01	14,14	14,66	13,95	20,46
Камфен	26,14	34,56	35,55	38,05	29,70	33,76	30,63	24,44	39,93	41,45
Сабинен	0,53	0,21	0,69	0,77	1,17	0,70	1,17	0,57	0,94	0,39
β -Пинен	1,02	2,44	1,38	1,70	1,55	1,62	3,46	2,98	1,73	4,20
Мирцен	6,32	4,23	6,22	5,14	8,00	7,43	6,87	5,66	5,64	7,92
α -Фелландрен	0,18	0,31	0,21	0,21	0,18	0,18	0,22	0,24	0,19	0,94
3-Карен	0,42	0,18	0,26	3,14	0,09	0,68	0,35	2,17	0,60	0,80
α -Терпинен	0,61	0,20	0,44	0,58	0,51	0,51	0,38	1,09	0,48	0,51
<i>p</i> -Цимен	0,30	0,27	0,20	0,37	0,18	0,36	0,56	0,54	0,28	0,54
Лимонен (с β -фелландреном)	48,99	35,99	32,03	27,72	36,83	32,81	32,02	35,31	28,72	13,52
1,8-Цинеол	0,08	0,05	0,14	0,09	0,14	0,10	0,08	0,08	0,08	0,06
<i>транс</i> -Оцимен	0,27	0,24	1,84	0,54	0,90	0,45	0,10	0,29	0,14	0,13

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
γ-Терпинен	0,99	0,26	0,72	0,93	0,84	0,86	0,66	1,69	0,80	0,62
Терпинолен	1,07	0,92	1,19	1,43	0,88	1,01	1,09	2,01	1,01	1,58
Неидентифицированные	0,65	0,42	0,77	0,65	0,62	0,47	0,48	2,39	0,45	0,46
<i>Всего монотерпеноидов</i>	58,95	52,96	54,88	55,97	62,01	50,10	14,25	13,36	52,80	65,22
Линалоол	0,47	0,73	0,61	0,70	1,20	0,91	0,47	0,73	0,69	0,48
Фенхол	0,38	0,61	0,87	0,42	0,50	0,53	0,18	0,15	0,40	0,26
Терпинен-1-ол	0,09	—	0,03	—	—	0,02	0,03	0,22	—	0,02
Камфора	6,28	3,08	6,13	7,31	13,68	3,46	2,01	2,47	6,85	12,69
β-Терпинеол	0,16	0,19	0,31	0,10	0,16	0,07	0,11	0,08	0,16	0,05
Борнеол	6,20	10,38	15,96	12,86	16,39	14,50	5,49	5,79	8,65	10,89
Терпинен-4-ол	2,31	0,54	1,97	2,35	3,19	2,60	1,46	4,66	2,13	2,11
1,8-Цименол	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	0,003
α-Терпинеол	4,28	2,04	6,08	0,04	11,13	7,59	4,18	0,25	6,79	4,90
γ-Терпинеол	0,06	0,04	0,07	0,06	0,03	0,05	0,04	0,07	0,03	0,11
Метилтимол	0,03	0,04	0,09	0,06	0,09	0,06	—	0,07	0,06	—
Борнилацетат	68,59	68,21	51,56	58,59	40,01	53,16	73,94	57,83	61,95	58,83
Лонгипинен	0,01	0,01	0,02	—	—	—	—	—	—	—
α-Терпинилацетат	3,17	0,96	0,42	2,22	1,44	3,86	5,39	10,22	1,10	1,37
Неидентифицированные	7,95	13,15	15,88	9,09	12,18	13,20	6,70	7,38	11,19	8,29
<i>Всего кислородсодержащих соединений</i>	39,68	45,04	43,48	42,89	36,70	45,41	64,66	65,83	43,63	33,59
α-Кубебен	2,90	4,05	6,99	2,87	5,29	1,73	0,21	0,38	1,69	1,95
β-Элемен	0,43	0,31	0,44	0,43	0,50	0,34	0,23	0,10	0,43	0,55
α-Илаген	2,73	2,88	1,40	1,67	—	2,63	2,39	1,42	2,14	3,65
Лонгифолен	4,05	2,79	1,51	9,62	2,80	1,77	1,54	0,80	1,86	8,45
β-Кариофиллен	2,28	4,57	7,60	8,22	9,83	5,35	2,85	4,85	8,55	6,73
α-Гумулен	3,54	4,66	7,77	10,40	12,09	6,13	7,72	4,31	8,26	6,41
γ-Мууролен	0,74	6,10	12,38	6,44	5,97	3,66	1,32	1,73	3,65	11,19
β-Селинен	0,14	0,16	0,14	—	0,13	0,21	0,22	0,13	0,18	—
α-Селинен	1,44	2,71	1,83	2,07	1,87	0,94	2,74	1,90	2,65	—
α-Мууролен	5,97	5,93	4,85	4,25	5,78	6,12	3,42	5,96	5,50	7,59
γ-Кадинен	0,32	8,10	6,69	7,78	7,60	9,44	8,76	7,78	8,19	10,54
δ-Кадинен	39,44	41,51	35,71	22,32	39,88	43,61	41,25	41,12	38,96	32,69
Неидентифицированные	36,00	16,22	12,69	23,94	8,26	18,06	27,35	29,51	17,96	10,25
<i>Всего сесквитерпеноидов</i>	1,36	2,00	1,64	1,14	1,29	4,49	21,09	20,81	3,57	1,19

Примечание. Знак «—» обозначает содержание менее 0,01%.

Так, к примеру, с нарастанием загрязнения доля α-пинена и камфена в эфирных маслах хвои среди монотерпеноидов снижается.

Массовая доля кислородсодержащих соединений, напротив, возрастает с повышением аэротехногенной нагрузки. По-видимому, это связано с интенсификацией окислительных и других превращений, катализируемых поллютантами. В хвое ели наиболее загрязненных участков отмечается увеличение содержания борнилацетата и α-терпинилацетата.

В загрязненных образцах также отмечается увеличение вклада сесквитерпеновой фракции.

Закключение. Таким образом, в рамках данной работы подобраны условия хроматографического анализа, обеспечивающие наиболее полное разделение компонентов. Это позволило

идентифицировать в эфирных маслах ели 43 индивидуальных соединения.

Полученные данные по составу эфирных масел свидетельствуют, что количественное содержание компонентов эфирных масел хвои ели существенным образом изменяется под воздействием загрязнения и может служить индикатором диагностики состояния древостоев. В частности, наблюдается увеличение содержания кислородсодержащей фракции свыше 40%, что предположительно объясняется усилением окислительных процессов в хвое ели, в то время как суммарное содержание сесквитерпенов изменяется не значительно.

Особое внимание, на наш взгляд, следует уделить существенному снижению содержания α-пинена, камфена и возрастанию количества лимонена

как основных компонентов еловых масел, участвующих в биосинтезе. Данные по их содержанию и составу дают объективную информацию о состоянии насаждений и о загазованности атмосферы.

Литература

1. Есякова, О. А. Индикация загрязнения атмосферы Красноярска по морфометрическим и химическим показателям хвои ели сибирской / О. А. Есякова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 143–148.

2. Сарнацкий, В. В. Ельники: формирование, повышение продуктивности и устойчивости в условиях Беларуси / В. В. Сарнацкий. – Минск: Тэхналогія, 2009. – 334 с.

3. Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.

4. Хейфман, Э. Хроматография. Практическое приложение метода: в 2 ч. / Э. Хейфман, Т. Кастер, А. Нидервизер. – М.: Мир, 1986. – 336 с. – Ч. 1.

5. Состояние окружающей среды и природопользование в городе Минске // под ред. А. Н. Боровикова [и др.]. – Минск: БелНИЦ «Экология», 2000. – Гл. 5. – С. 93–137.

6. Сотникова, О. В. Эфирное масло сосны как индикатор загрязнения среды / О. В. Сотникова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 79–84.

Поступила 26.03.2010

УДК 577.115.3:[633.853+633.367]

А. Н. Волкович, ассистент (БГТУ); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ); И. И. Глоба, доцент (БГТУ)

СОСТАВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СЕМЯН РАПСА, СОИ, ЛЮПИНА

Статья посвящена изучению жирнокислотного состава масла, выделенного из семян рапса, сои, люпина, произрастающих на территории Республики Беларусь. Выбор объектов для исследования обусловлен возрастающей актуальностью их применения для получения пищевых растительных масел. В работе проведен анализ ряда масел, выделенных из семян рапса, люпина различной степени зрелости и семян сои различных сортов. Для проведения анализа использовался газохроматографический метод. Было идентифицировано 29 метиловых эфиров жирных кислот. Показано высокое содержание эссенциальных кислот в семенах рапса, сои, люпина, что позволяет рассматривать эти объекты как источники получения специфических жирных кислот, оказывающих благоприятное воздействие на здоровье человека. Качественно химический состав жирных кислот, входящих в состав масла рапса и люпина, практически не изменяется в зависимости от степени зрелости образцов. Основные изменения наблюдаются в количественном содержании отдельных представителей.

The article is devoted to studying of fatty acid structure of the oil received from seeds of raps, soya, lupine, growing on the territory of the Republic of Belarus. The choice of research objects is caused by an increasing their application for reception of food vegetable oils. The analysis of some oils produced of seeds of raps and lupine of various degree of a maturity and seeds of soya of various grades is carried out. The samples of the investigation was analysed by the gas chromatography method. 29 methyl ethers of fatty acids have been identified. The high saturated acids content is shown in seeds of raps, soya, lupine, that allows to consider these objects as sources of production of the specific fatty acids having favorable influence on the health of the person. Qualitative structure of fatty acids of raps and lupine oils practically does not change depending on degree of the maturity of the samples. The main changes are observed in the quantitative composition of the researched samples.

Введение. За последние два десятилетия благодаря изучению биологических функций липидов получена новая информация о биологической роли основных непредельных жирных кислот, входящих в состав различных растительных масел, – олеиновой, линолевой, линоленовой. Установлено, что они являются важнейшими биоэфektорами, регулирующими внутриклеточные биологические реакции и физиологические процессы, происходящие в организме, определяют биологическую ценность растительных масел [1, 2]. В связи с этим в масложировой промышленности Республики Беларусь значительный интерес стали вызывать нетрадиционные сырьевые источники, которые ранее в этом качестве или совсем не рассматривались, или имели очень ограниченное применение. Наличие большого количества разнообразных биологически активных веществ в различных маслах, отличающихся по своим сырьевым источникам, привело также к развитию нового направления в производстве растительных масел – изготовлению смесей со сбалансированным жирнокислотным и триглицеридным составом, оптимальным содержанием жирорастворимых витаминов и других компонентов, наличие которых в пище способствует профилактике и лечению таких заболеваний, как ожирение, атеросклероз, тромбообразование, генетические повреждения, нарушения остроты зрения и т. д. [3].

К наиболее перспективным и технологически подготовленным для такого использования сырьевым источникам относятся такие культуры, как соя, люпин и рапс. Также на их основе производят биологически активные добавки в Республике Беларусь.

Соя буквально за несколько последних десятилетий по своей значимости превратилась в важнейшую мировую культуру. Во всех странах ее собирают более 150 млн. тонн. И хотя ее возделывают в основном ради белка, тем не менее, соя сегодня занимает на мировом рынке растительных масел первое место (около 30% суммарного объема).

Рапс иногда называют северной оливкой, потому что масло, которое получают из его семян, по своим вкусовым и питательным свойствам практически не уступает благородному оливковому. Ценность рапсового масла в том, что оно богато полиненасыщенными жирными кислотами, способствующими укреплению стенок сосудов и снижению уровня холестерина в крови. Кроме того, они предотвращают риск тромбообразования. В рапсовом масле много линоленовой кислоты, дефицит которой в организме вызывает сужение сосудов и нарушение кровообращения, приводящих к инсультам и инфаркту миокарда.

Семена люпина содержат очень большое количество белка и масла, похожего по жирнокислотному составу на оливковое, и служат источником β-каротина, растительных волокон,

олигосахаридов и других компонентов, которые снижают риск онкозаболеваний, болезней сердца, предотвращают появление катаракты [1].

Эти сельскохозяйственные культуры в последние годы стали достаточно широко культивироваться в Республике Беларусь; проводится также селекционная работа по их адаптации к климатическим условиям республики. Показано, что производство этих культур в условиях Беларуси является рентабельным даже при уже достигнутом уровне урожайности и имеет большие резервы для роста. Несомненно, что дальнейшая работа по расширению производства данных культур и их использования в масложировой и других отраслях позволит снизить зависимость продовольственного рынка Беларуси от импорта из-за рубежа и существенно сэкономить валютные средства страны.

Однако известно, что на жирнокислотный состав растительных масел существенное влияние оказывают самые различные факторы, начиная от вида растения, его сорта и заканчивая местом и условиями произрастания и, вследствие этого, необходимо иметь детальную информацию о таком влиянии [4].

Цель данной работы – подбор условий газохроматографического анализа и определение жирнокислотного состава масел сои, рапса и люпина, выращенных на территории нашей республики.

Основная часть. Образцы семян различных сортов сои, рапса и люпина, наименование и основные характеристики которых приведены в табл. 1, были предоставлены для исследований РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по земледелию», которое ведет активную многолетнюю работу по селекции и технологии возделывания этих и других мас-

личных и белково-масличных культур в климатических условиях нашей Республики.

Растительные масла выделяли экстракцией измельченных семян сои, рапса и люпина гексаном при комнатной температуре в течение 2 сут с последующим удалением экстрагента. Полученные масла метилировали стандартным способом [5] и проводили анализ на газовом хроматографе «Кристалл 5000», снабженном пламенно-ионизационным детектором.

Условия анализа:

- капиллярная колонка длиной 100 м;
- неподвижная жидкая фаза – дицианопротилполисилоксан;
- газ-носитель – азот, расход 35 мл/мин;
- программирование температуры: начальная температура T_1 колонки 100°C (240 с), скорость нагрева 3°C/мин, T_2 колонки 240°C (1800 с), T испарителя 250°C, T печи детектора 250°C.

Идентификацию индивидуальных жирных кислот проводили, используя стандартную смесь метиловых эфиров жирных кислот (от C_4 до C_{24}).

Данные условия позволили получить четкое разделение пиков на хроматограмме, облегчающее их идентификацию, при продолжительности анализа 80 мин.

Результаты количественного определения содержания жирных кислот в растительных маслах, полученных из семян рапса, люпина и сои, представлены в табл. 2. Приведенные данные являются результатом статистической обработки измерения жирнокислотного состава пяти образцов каждого масла. Следует отметить, что полученные в ходе анализа результаты по содержанию жирных кислот в зрелых семенах рапса сорта «Прамень» и сои сорта «ДР 06» полностью укладывались в диапазон, установленный в ТНПА [6].

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов

Наименование	Сорт, номер образца	Содержание масла, %
Рапс	«Лидер» зрелый – I	4050
	«Прамень» зрелый – II	
	«Прамень» зеленый – III	
Люпин	«Тарви-щ-бмо» зрелый (центральная кисть) – IV	410
	«Тарви-щ-бмо» зеленый (ветви 1-го порядка) – V	
	«Тарви-щ-бмо» зеленый (ветви 2-го порядка) – VI	
Соя	«Верас» – VII	1627
	«ДР 06» – VIII	

Таблица 2

Содержание жирных кислот в образцах, %

ЖК	Рапс			Люпин			Соя	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$C_{11:0}$	11,69	–	0,34	–	–	–	–	–
$C_{12:0}$	12,05	–	0,00	–	–	0,01	–	–

Окончание табл. 2

ЖК	Рапс			Люпин			Соя	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C _{14:0}	—	0,05	0,25	0,08	0,08	0,11	7,13	0,06
C _{16:0}	4,50	4,35	5,71	13,61	14,60	15,46	7,50	11,36
C _{16:1} (цис-9)	—	0,20	0,34	0,52	0,42	0,30	—	0,09
C _{17:0}	0,10	0,05	0,06	0,07	0,06	0,07	—	0,09
C _{17:1} (цис-10)	—	0,06	—	0,04	0,04	0,03	—	0,04
C _{18:0}	0,66	1,47	2,61	11,14	9,30	12,41	3,32	3,74
C _{18:1} (транс-9)	0,58	—	—	—	—	0,05	8,28	—
C _{18:1} (цис-9)	32,27	53,48	49,39	44,54	48,54	42,44	24,46	19,14
C _{18:2} (транс-9,12)	1,63	1,20	1,82	—	—	—	—	—
C _{18:2} (цис-9,12)	10,33	23,73	22,90	22,88	22,38	23,70	29,41	54,74
C _{20:0}	—	0,53	0,90	1,11	0,96	1,24	—	0,36
C _{20:1} (цис-11)	0,70	1,41	1,46	0,08	0,09	0,08	—	0,14
C _{18:3} (цис-9,12,15)	4,88	12,35	12,02	2,17	2,04	2,09	5,44	8,65
C _{20:2} (цис-11,14)	—	0,07	0,09	—	—	0,01	—	—
C _{22:0}	2,78	0,31	0,61	0,90	0,85	1,08	—	0,40
C _{22:1} (цис-13)	0,21	0,10	0,03	—	—	—	—	—
C _{23:0}	—	—	0,05	—	—	0,06	2,05	0,05
C _{24:0}	—	—	0,03	0,15	0,02	0,31	—	—
Суммарное содержание насыщенных жирных кислот	32,16	6,8	10,66	27,09	25,93	30,81	20	16,14
Суммарное содержание ненасыщенных жирных кислот	50,6	92,73	88,39	70,26	73,55	68,76	67,59	82,81

Заключение. В результате проведенных исследований из восьми образцов масла, выделенного из семян трех культур различной степени зрелости, были идентифицированы 29 жирных кислот (ЖК) с длиной углеродной цепи от 4 до 24 атомов и определено их количественное содержание. Во всех полученных маслах наблюдалось высокое содержание непредельных жирных кислот – от 50 до 93% от общего состава масла в образце. Наибольшее количество ненасыщенных ЖК наблюдалось в масле из зрелых семян рапса сорта «Прамень» (92,7%), в основном за счет высокого содержания олеиновой (53%), линолевой (23%) и линоленовой (12%) кислот. В соевом масле сорта «ДР 06», которое находится на втором месте по общему содержанию ненасыщенных жирных кислот (82%), наряду с более низким содержанием олеиновой кислоты (19%) было обнаружено самое высокое содержание линолевой (54%) кислоты и значительное содержание линоленовой (8%) кислоты. В исследованных семенах люпина в общее количество ненасыщенных жирных кислот (72%) входит 2% линоленовой кислоты, 44,5% олеиновой и около 23% линолевой кислоты. И если данные по жирнокислотному составу масла отдельных сортов рапса и сои могут быть использованы при разработке смесей растительных масел с оптимальным ЖК составом, то в масле из семян люпина наблюдается содержание линолевой и линоленовой кислот 22,88 и 2,17% соответственно, что практически совпадает с

идеальным соотношением этих кислот 10 : 1 для рациона здорового человека [7].

Литература

1. Дятловицкая, Э. В. Липиды как биоэффекторы / Э. В. Дятловицкая, В. В. Безуглов // Биохимия. – 1998. – Т. 63. – № 1. – С. 3–6.
2. 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.
3. Табакаева, О. В. Растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом / О. В. Табакаева, Т. К. Каленик // Масложировая пром-сть. – 2007. – № 1. – С. 21–22.
4. О'Брайен, Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
5. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418-96. – Введ. 01.01.98. – М.: Госстандарт, 1997. – 8 с.
6. Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации: ГОСТ 30623-98. – Введ. 01.01.98. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1997. – 12 с.
7. Перспективы использования растений для получения растительных масел / А. Н. Карасева [и др.] // Химия растительного сырья. – 2001. – № 4. – С. 83–86.

Поступила 26.03.2010

УДК 547.913:543.544.32

Н. А. Коваленко, доцент (БГТУ); Г. Н. Супиченко, ассистент (БГТУ); В. Н. Леонтьев, зав. кафедрой (БГТУ); А. Г. Шутова, ст. науч. сотрудник (ЦБС НАН Беларуси); А. И. Кулинчик, студентка (БГТУ)

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *SALVIA OFFICINALIS* L. ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Методом газожидкостной хроматографии изучен компонентный состав эфирного масла *Salvia officinalis* L. из растительного сырья Республики Беларусь. В образцах эфирного масла из соцветий и листьев *Salvia officinalis* L. идентифицировано более 30 компонентов, главными из которых являются α - и β -туйоны, 1,8-цинеол, линалоол + линалилацетат, камфора, лимонен, α -пинен, камфен, борнил-ацетат, α -гумулен. Установлены существенные изменения качественного и количественного состава эфирного масла от фазы онтогенеза, способа подготовки фитомассы и длительности хранения.

The essential oil of *Salvia officinalis* L. grown in Republic of Belarus was analyzed by means of GLC. More than 30 compounds were identified in essential oil from flowers and leaves of *Salvia officinalis* L. The representative and characteristic components were α -thujone, β -thujone, 1,8-cineole, linalool + linalyl acetate, camphor, limonene, α -pinene, camphene, bornyl acetate, α -humulene. Significant percentage variations in the main compound classes of the essential oils were recorded.

Введение. Род Шалфей (*Salvia* L.) – крупнейший в семействе *Lamiaceae*, насчитывает свыше 900 видов. Шалфей лекарственный (*Salvia officinalis* L.) известен как источник эфирного масла промышленного значения [1, 2].

Шалфей лекарственный (*Salvia officinalis* L.) – лекарственное растение, культивируемое в Крыму, Украине, на Северном Кавказе и в Молдавии. Используется как вяжущее, бактерицидное и противовоспалительное средство в форме настоя, в составе грудных сборов, а также для получения препарата «Сальвин», употребляемого при воспалительных заболеваниях слизистой ротовой полости. Лечебный эффект препаратов шалфея лекарственного связан с присутствием в их составе эфирного масла и дубильных веществ, причем компоненты эфирного масла считаются главными биологически активными веществами [3].

В состав эфирного масла *Salvia officinalis* L. входят несколько десятков моно- и сесквитерпеноидов. В наибольшем количестве присутствуют α - и β -пинены, 1,8-цинеол, α - и β -туйоны, камфора, борнеол, β -кариофиллен [4–7].

Так, главными компонентами эфирного масла *Salvia officinalis* L. из Португалии [8] являются α -пинен (4,1–5,4%), камфен (6,0–7,1%), β -пинен (9,3–14,5%), лимонен (2,0–2,3%), 1,8-цинеол (3,6–5,6%), (–)-туйон (13,2–16,1%), (+)-изотуйон (6,6–7,4%), камфора (19,8–24,0%), α -гумулен (5,1–6,8%) и манол (4,2–7,7%). Эфирное масло из Иордании [9] содержит 28 идентифицированных соединений. Преобладающими компонентами этого масла являются α -туйон (29,9%), β -туйон (13,7%), камфора (15,74%) и 1,8-цинеол (12,31%). В эфирное масло из Иордании помимо перечисленных выше компонентов входят также ментол (1,6%), ментон (0,9%), тимол (1,9%). Отличительной особенностью

этого масла по сравнению с другими образцами является более высокое содержание β -туйона (13,7%) по отношению к α -туйону (29,9%).

Биологическая активность масла шалфея лекарственного определяется совокупным действием главных компонентов и соединений, присутствующих в микроколичествах. Анализ литературных данных показывает, что компонентный состав эфирного масла *Salvia officinalis* L. достаточно изучен. Вместе с тем известно [1, 2], 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 выявление характерных особенностей эфирного масла шалфея лекарственного, выращенного в условиях Республики Беларусь, является актуальной задачей.

Цель настоящей работы – установление компонентного состава эфирного масла *Salvia officinalis* L. из растительного сырья Республики Беларусь.

Основная часть. Для получения эфирного масла использовали соцветия и листья *Salvia officinalis* L., выращенные на интродукционном участке Центрального ботанического сада НАН Беларуси (ЦБС). Все растения находились в средневозрастном генеративном состоянии онтогенеза (3-й–5-й годы жизни). Из измельченного свежесобранного или высушенного растительного сырья эфирное масло получали методом гидродистилляции. Для анализа использовали растворы эфирного масла шалфея лекарственного в гексане (1,0–3,0 мас. %).

ГЖХ-анализ образцов эфирных масел выполнен на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянной капиллярной колонки длиной 30 м (HP-5) при линейном градиенте темпера-

туры от 50 до 220°C со скоростью 3°/мин в токе газа-носителя азота. Временем удерживания несорбирующегося газа считали время выхода пика метана. В качестве реперных компонентов для расчета обобщенных индексов удерживания (GI) использовали *n*-алканы C₇H₁₆ – C₁₆H₃₄, индексы удерживания которых принимали равными 100 · *n* (индексы Ковача). Идентификацию основных компонентов эфирного масла проводили путем сравнения рассчитанных значений GI с индексами стандартных веществ, а также с литературными данными [10, 11].

Типичная хроматограмма эфирного масла *Salvia officinalis* L. после разделения на неполярной колонке HP-5 представлена на рис. 1.

По требованиям международного стандарта [12] эфирное масло *Salvia officinalis* L. должно содержать α-пинен (1–6,5%), камфен (1–7%), лимонен (0,5–3%), 1,8-цинеол (5,5–13%), α-туйон (18–43%), β-туйон (3–8,5%), камфору (4,5–24,5%), линалоол + линалилацетат (0–1%), борнилацетат (0–2,5%), α-гумулен (0–12%).

В эфирном масле из соцветий шалфея лекарственного, выращенного в ЦБС, зарегистрировано более 30 компонентов (таблица), основными из которых являются β-пинен (GI = 980), лимонен (GI = 1033), 1,8-цинеол (GI = 1037), α- и β-туйоны (GI = 1115, 1125), камфора (GI = 1155), β-кариофиллен (GI = 1436), α-гумулен (GI = 1471) и виридифлорол (GI = 1615).

На рис. 2 представлено распределение основных компонентов эфирного масла из соцветий *Salvia officinalis* L.

Сравнение полученных нами данных с требованиями ИСО [12] показывает, что по содержанию главных компонентов эфирное масло шалфея лекарственного из коллекции ЦБС со-

ответствует международным стандартам. Количественные характеристики исследуемого масла практически по всем компонентам укладываются в интервал требуемых концентраций. Небольшие колебания в сторону меньших концентраций отмечены для камфоры. Ее содержание составляет ~ 3,5 мас. % при регламентируемом интервале 4,5–24,5%. Несколько выше в исследованных образцах концентрация 1,8-цинеола (16,3 мас. % при регламентируемом интервале концентраций 5,5–13%).

Анализ полученных результатов показывает, что на долю монотерпенов приходится ~ 15 мас. % (рис. 3, а), причем половину из них представляет β-пинен (~ 7,5 мас. %).

Отличительной особенностью исследуемого эфирного масла является преобладающее содержание кислородсодержащих монотерпенов (более 65 мас. %) по сравнению с остальными классами органических соединений (рис. 3, а). Среди монотерпеноидов в наибольшем количестве присутствуют 1,8-цинеол (~ 16 мас. %), α- и β-туйоны (~ 36 мас. %) и камфора (~ 3 мас. %).

По литературным данным [13] многие пряно-ароматические и лекарственные растения существуют в виде различных хемотипов, обладающих одинаковыми морфологическими характеристиками. Они продуцируют эфирные масла с одним и тем же набором компонентов, но различным их соотношением. Авторы [13] предложили в качестве характеристики для хемотипов *Salvia officinalis* L., применять соотношение α-/β-туйон. Показано, что это соотношение может составлять ~ 10 : 1, ~ 1,5 : 1 и ~ 1 : 10. Для исследуемых образцов из коллекции ЦБС соотношение α-/β-туйон составляет ~ 10 : 1.

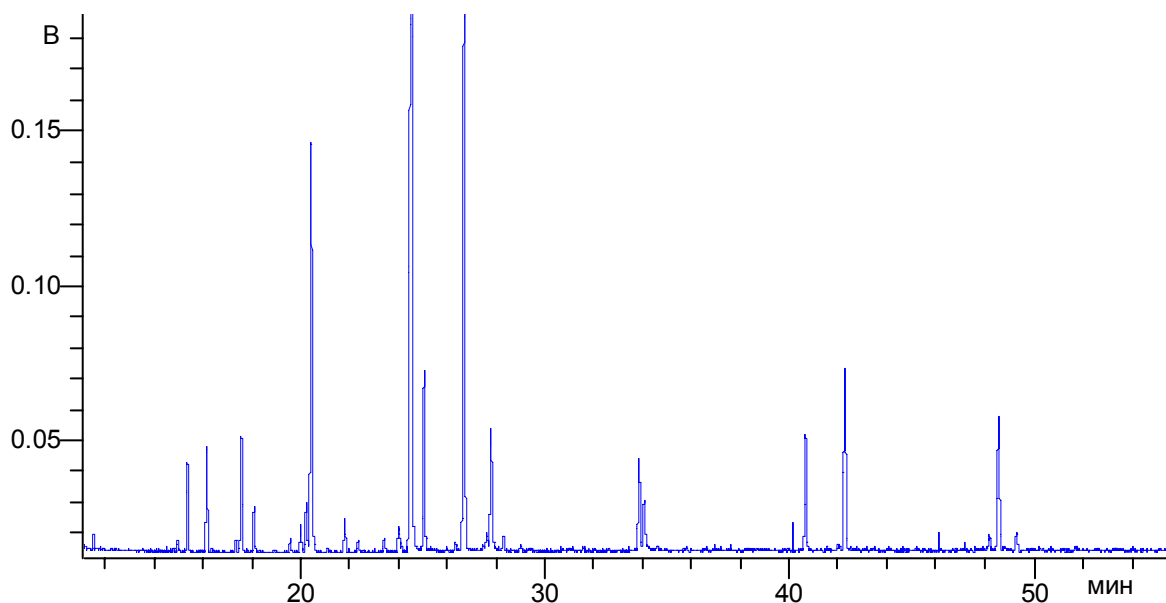


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла *Salvia officinalis* L. на колонке HP-5

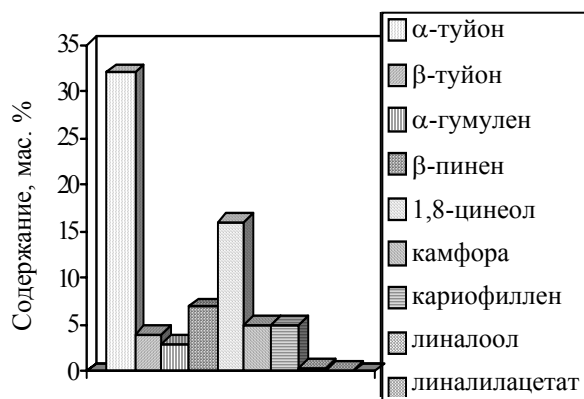


Рис. 2. Распределение основных компонентов эфирного масла из соцветий *Salvia officinalis* L.

Компонентный состав эфирного масла *Salvia officinalis* L.

Соединение	Значение GI	
	экспериментальное	литературное
α-Туйон	929,4	936
α-Пинен	937,4	950
Камфен	953,2	951
Сабинен	977,4	963
β-Пинен	982,1	968
Мирцен	992,3	993
α-Терпинен	1021,0	1010
n-Цимол	1028,9	1016
Лимонен	1033,2	1025
1,8-Цинеол	1037,2	1025
транс-β-Оцимен	1050,5	1030
γ-Терпинен	1063,2	1053 ± 6
транс-Сабинен гидрат	1073,6	1052
Терпинолен	1094,4	1081
Линалоол	1104,6	1093
α-Туйон	1114,7	1088
β-Туйон	1124,6	1102
1-Терпинеол	1148,3	1147 ± 20
Камфора	1154,9	1143
Терпинен-4-ол	1173,3	1168
Борнеол	1176,5	1165
Пинокамфон изомер Т	1186,2	1160
α-Терпинеол	1199,2	1178 ± 10
Ацетат транс-сабинил гидрата	1205,8	1189
Ацетат линалоола	1253,5	1238
Ацетат борнеола	1294,4	1272
Ацетат цис-карвеола	1388,1	1351
β-Кариофиллен	1436,3	1417 ± 6
α-Гумулен	1471,0	1451
Гермакрен D	1490,0	1474
Бикалогермакрен	1536,4	1490
Кариофилленоксид	1605,7	1570
Виридифлорол	1614,7	1589
Гумуленоксид	1631,6	1596 ± 6

Сесквитерпеновые углеводороды и их производные составляют в исследованном масле ~ 15 мас. % (рис. 3, а). Среди них в наибольшем количестве отмечены β-кариофиллен (~ 5 мас. %), α-гумулен (~ 3,5 мас. %) и виридифлорол (~ 6 мас. %).

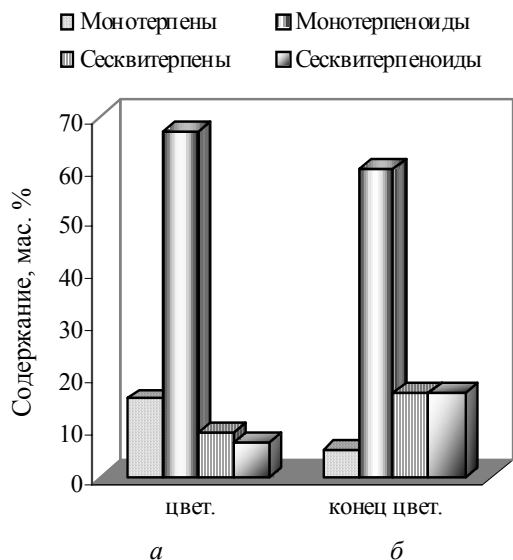


Рис. 3. Распределение основных компонентов образцов эфирного масла из соцветий *Salvia officinalis* L.

Несколько отличается по компонентному составу эфирное масло, выделенное из свежих листьев *Salvia officinalis* L. (рис. 4). В нем отмечено более высокое содержание кислородсодержащих соединений монотерпенов и пониженное содержание сесквитерпеноидов по сравнению с аналогичными образцами эфирного масла из соцветий (рис. 3, а; 4). При этом основной вклад в увеличение доли монотерпеноидов вносит α-туйон. Его количество повышается от 32 до 38,5 мас. %. Отмечено повышенное содержание камфоры в образцах из листьев (~ 13 мас. %).

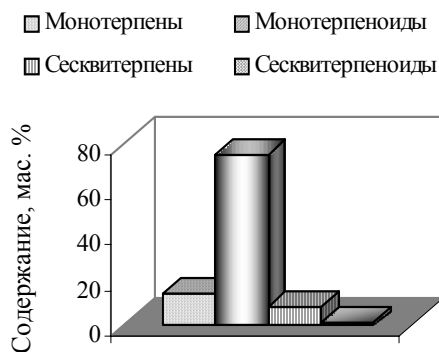


Рис. 4. Распределение основных компонентов эфирного масла из свежих листьев *Salvia officinalis* L.

С целью установления зависимости компонентного состава эфирного масла от фазы развития растений образцы соцветий *Salvia officinalis* L. были собраны во время массового цветения и конца цветения. Из данных рис. 3, а и 3, б видно, что при более позднем сборе фитомассы более чем в 2,5 раза уменьшается содержание монотерпенов. На хроматограмме эфирного масла из соцветий, собранных в конце цветения, отмечено существенное уменьшение количества β -пинена (~ 7 раз) и отсутствие пика, характеризующего камфен. Наблюдается также падение концентрации монотерпеноидов с ~ 67 до ~ 60 мас. %. Среди соединений этого класса наиболее резко изменяется содержание линалоола (увеличивается в ~ 2,5 раза) и линалацетата (увеличивается в ~ 11 раз). При этом заметно возрастает доля сесквитерпенов (~ в 2,0 раза) и их кислородсодержащих производных (~ в 2,4 раза). В образце из фитомассы, собранной в конце цветения, (рис. 3, б) отмечено повышенное количество α -гумулена (~ в 2,5 раза), кариофиллена (~ в 1,4 раза) и виридифлорола (~ в 2,3 раза).

Аналогичные исследования по влиянию фазы развития растений на компонентный состав выделяемого из них эфирного масла были проведены для образцов из свежих листьев *Salvia officinalis* L. Заготовку растительного сырья проводили во время массового цветения, конца цветения и в то время, когда растения практически полностью отцвели. На рис. 5 показано распределение основных компонентов исследованных образцов эфирного масла по классам соединений.

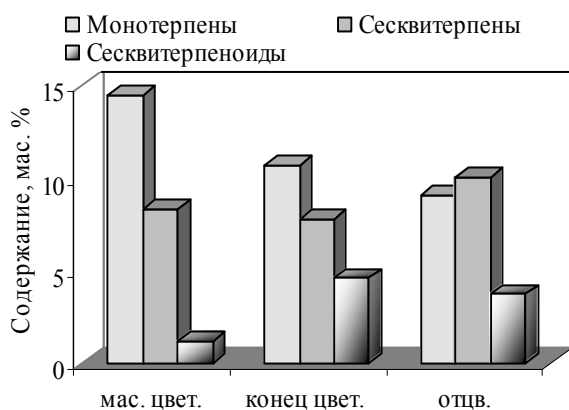


Рис. 5. Распределение основных компонентов эфирного масла из свежих листьев *Salvia officinalis* L.

Из представленных данных видно, что более поздние сроки сбора сырья приводят к падению содержания монотерпенов и заметному увеличению доли сесквитерпенов и их кислородсо-

держащих производных. На хроматограммах наблюдается снижение интенсивности пиков, относящихся к α - и β -пиненам, камфену и лимонену. При этом в образцах, собранных в более поздние сроки, отмечено некоторое падение содержания α - и β -туионов от 38 до 35 мас. %. Полученная зависимость компонентного состава эфирного масла от сроков сбора сырья аналогична зависимости, отмеченной выше для образцов масла из соцветий *Salvia officinalis* L.

Существенное влияние на количественный состав эфирных масел оказывает способ подготовки растительного сырья. На рис. 6 представлены данные по содержанию основных компонентов эфирного масла, полученного из сухих листьев *Salvia officinalis* L. Особенностью образцов из сухого сырья является повышение доли монотерпенов и их кислородсодержащих производных при более поздних сроках заготовки фитомассы по сравнению с образцами из свежих листьев. Из данных рис. 6 видно, что содержание монотерпенов увеличивается с 6 до 12 мас. % (т. е. в 2 раза). Содержание монотерпеноидов повышается от 70 до 77 мас. %. Следует отметить, что в образцах, собранных в более поздние сроки, зафиксировано повышенное содержание α - и β -туионов. Их концентрация увеличилась от 38 до 42 мас. %. При этом отмечается уменьшение доли сесквитерпенов и их кислородсодержащих производных.

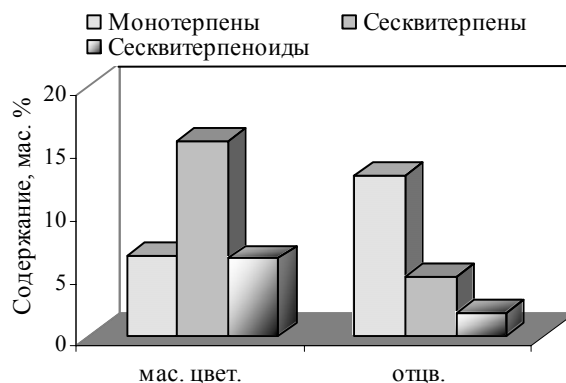


Рис. 6. Распределение основных компонентов эфирного масла из сухих листьев *Salvia officinalis* L.

Известно [14, 15], что компонентный состав эфирных масел в существенной степени зависит от длительности и условий его хранения. Для выяснения изменений качественного и количественного состава эфирного масла *Salvia officinalis* L. в процессе хранения образец масла из сухих листьев был выдержан при комнатной температуре в течение 12 мес. На рис. 7 приведено распределение основных компонентов исследуемого образца до и после хранения.

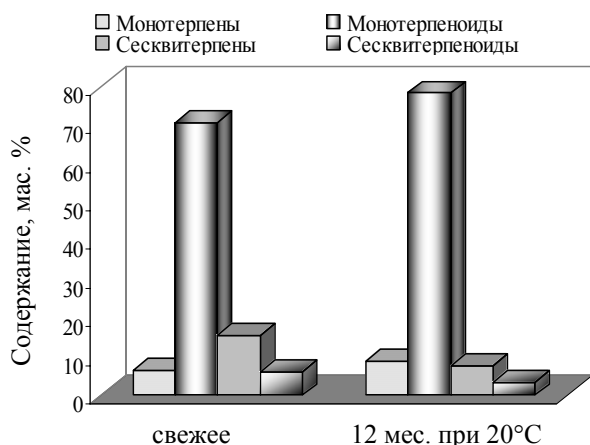


Рис. 7. Влияние хранения эфирного масла из сухих листьев *Salvia officinalis* L. на его компонентный состав

Из приведенных данных видно, что в процессе хранения растет доля монотерпеноидов на фоне заметного снижения (~ в 2 раза) концентрации сесквитерпенов. При этом на хроматограмме не отмечено заметного изменения количества монотерпенов.

Заключение. На основании проведенных исследований установлен компонентный состав эфирного масла *Salvia officinalis* L. из коллекции ЦБС НАН Беларуси. Показано, что главными компонентами исследованного масла являются β -пинен, 1,8-цинеол, α - и β -туйоны, линалоол, линалилацетат, борнилацетат и α -гумулен. Сотношение α -/ β -туйон, характеризующее хемотип *Salvia officinalis* L. из коллекции ЦБС, равно 10 : 1.

Приведены данные по влиянию фазы онтогенеза, способа подготовки растительного сырья и длительного хранения эфирного масла шалфея лекарственного на его компонентный состав.

Литература

1. [Электронный ресурс]. – Минск, 2009. – Режим доступа: <http://www.viness.narod.ru>. – Дата доступа: 20.01.2010.
2. Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, анализ и применение / Л. К. Гуринович, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 192 с.
3. Королук, Е. А. Состав эфирного масла двух видов рода Шалфей (*Salvia deserta schang.* и *Salvia verticillata* L.) из Алтайского края / Е. А. Королук, В. А. Кенинг, А. В. Ткачев // Химия растительного сырья. – 2002. – Т. 38. – Вып. 1. – С. 43–48.
4. Сур, С. В. Газохроматографическое определение камфоры и 1,8-цинеола в растительном

сырье и настоях шалфея / С. В. Сур // Химико-фармацевтический журнал. – 1999. – Т. 25, № 4. – С. 58–60.

5. Сур, С. В. Состав эфирных масел лекарственных растений / С. В. Сур // Растительные ресурсы. – 1993. – Т. 29. – Вып. 1. – С. 98–117.

6. Байкова, Е. В. Компонентный состав эфирных масел некоторых видов рода *Salvia* L., выращенных в условиях Новосибирска / Е. В. Байкова, Е. А. Королук, А. В. Ткачев // Химия растительных ресурсов. – 2002. – № 1. – С. 37–42.

7. Ткаченко, К. Г. Санационные свойства эфирных масел некоторых видов растений / К. Г. Ткаченко, Н. В. Казаринова, Л. М. Музыченко // Растительные ресурсы. – 1999. – Т. 35. – Вып. 3. – С. 11–23.

8. Santos-Gomes, P. C. Essential oil produced by in vitro shoots of sage (*Salvia officinalis* L.) / P. C. Santos-Gomes, M. Fernandes-Ferreira // J. Agric. Food. Chem. – 2003. – Vol. 51. – P. 2260–2266.

9. Amr, S. The investigation of the sage (*Salvia officinalis* L.) originating of Jordan / S. Amr, S. Dordevic // Facta Universitatis. – 2000. – Vol. 1, № 5. – P. 103–108.

10. Davies, N. W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases / N. W. Davies // J. Chromatography. – 1990. – Vol. 503. – P. 1–24.

11. Зенкевич, И. Г. Аналитические параметры компонентов эфирных масел для хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации. Моно- и сесквитерпеновые углеводороды / И. Г. Зенкевич // Растительные ресурсы. – 1996. – Т. 32. – Вып. 1–2. – С. 48–58.

12. ISO 9909:1997 (E) Oil of Dalmatian sage (*Salvia officinalis* L.). [Электронный ресурс]. – 2009. – Режим доступа: <http://www.iso.org/>. – Дата доступа: 20.01.2010.

13. Perry, N. B. Essential oils from Dalmatian sage (*Salvia officinalis* L.): variation among individuals, plant parts, seasons and sites / N. B. Perry, R. E. Anderson, N. J. Brennan // J. Agric. Food. Chem. – 1999. – Vol. 47, № 15. – P. 2048–2054.

14. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / А. В. Ткачев [и др.] // Химия растительного сырья. – 2002. – № 1. – С. 19–30.

15. Изменение состава эфирного масла майорана в процессе хранения / Т. А. Мишарина [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2003. – Т. 39, № 3 – С. 353–358.

Поступила 26.03.2010

УДК 543.544:630*232.312:582.475

Е. И. Сумцова, магистрант (БГТУ); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ); О. В. Жарина, заведующая (Центральная аналитическая лаборатория Республиканского лесного селекционно-семеноводческого центра)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИПИДОВ СЕМЯН ХВОЙНЫХ

Рассмотрены современные подходы к ведению лесного хозяйства в Республике Беларусь. Показано, что плантационное лесоводство, стабильный рост естественного возобновления лесонасаждений сегодня являются одними из основных направлений. При этом уровень качества посевного материала является весьма важным фактором. Для своевременного фиксирования момента зрелости семян был изучен жирнокислотный состав липидов семян шишек сосны в различные периоды созревания. Анализ жирных кислот проведен на газожидкостном хроматографе «Кристалл 5000». В результате интерпретации хроматограмм было идентифицировано до 90% от полного содержания жирных кислот. В качестве основных компонентов в исследуемых образцах идентифицированы линолевая, γ -линоленовая, олеиновая, пальмитиновая, стеариновая и другие кислоты. Показана явная динамика жирнокислотного состава в процессе созревания семян.

The paper dwells upon some modern approaches to the forestry in the Republic of Belarus. Plantation forestry and stable increase ordinary forest renovation prove to be a basic approach. Herewith the level of quality of seed grain is a rather important factor. For prompt fixation of seed ripeness the fatty-acid composition of lipids of spruce cone seed in different maturing periods was studied. Fatty acids analysis has been carried out with the help of gas – liquid chromatograph «Kristall 5000». As the result of the interpretation of chromatograms up to 90% of the total acid composition was identified. Linoleic, oleic, palmitic, stearic and other acids have been identified as basic components in the test specimen. Evident dynamics of fatty acid components in the ripening process has been demonstrated.

Введение. Леса занимают значительную часть территории Республики Беларусь, если говорить более точно, то лесной фонд республики составляет более 9 млн. гектаров, что занимает 45% всей площади нашей страны. При этом запас древесины на корню оценивается в 1,4 млрд. м³.

На сегодняшний день организации лесной отрасли ориентированы на выполнение основных задач, предусмотренных в рамках Программы развития лесного хозяйства Республики Беларусь на 2007–2011 годы. Основные ее задачи:

- улучшение качества лесохозяйственных мероприятий;
- комплексное использование древесных ресурсов;
- полное обеспечение потребностей народного хозяйства и населения в древесном сырье и др.

Высокая потребность в качественном древесном сырье обусловила несколько иной подход к ведению лесного хозяйства. Поэтому, одними из направлений лесохозяйственной практики на сегодняшний день являются: мероприятия по обеспечению нормального хода естественного возобновления лесонасаждения; плантационное лесоводство, в том числе с целью самообеспечения альтернативными источниками тепловой и электрической энергии, и др. Данные мероприятия предусматривают более высокий уровень ведения лесного хозяйства.

На сегодняшний день заложен ряд научных опытов на территории экспериментальных лесных баз Института леса НАН Беларуси, а также

опытных лесхозов с целью установления влияния густоты посадки, агротехнических и лесоводственных уходов на рост и продуктивность плантационных культур хвойных пород. В лесном фонде к настоящему времени создано более 5,5 тыс. га производственных плантационных культур хвойных пород [1, 2].

Однако в ходе реализации вышеупомянутых мероприятий возникает ряд негативно влияющих факторов, одним из которых является уровень качества посевного материала.

Дело в том, что заготовка посевного материала занимает довольно длительное время, но при этом высадка заготовленного лесоматериала не обеспечивает гарантию полной всхожести семян. Это в свою очередь ведет к ряду потерь как временного, так и материального характера. Данный факт вынуждает проводить исследования, используя различные лесотаксационные, лесокультурные и лесоводственные методы для установления зависимости между качеством лесопосевного материала и степенью его всхожести.

Отдельные литературные источники содержат как результат исследований сезонной и межвидовой изменчивости жирнокислотного состава липидов хвойных пород, сведения о количественной динамике компонентного состава. При этом установлено, что смена фенологического состояния хвойных деревьев при переходе от покоя к вегетации сопровождается значительной трансформацией жирнокислотного состава: исчезают некоторые жирные кислоты,

присутствующие в зимующих почках; изменяется содержание и соотношение между индивидуальными жирными кислотами одного или различных типов [3].

В связи с вышесказанным огромный интерес вызывает получение сведений об изменчивости жирнокислотного состава липидов семян хвойных в процессе их роста и созревания, а также возможность установления зависимости между данной характеристикой и зрелостью лесопосадочного материала.

Таким образом, целью работы является изучение жирнокислотного состава липидов семян шишек хвойных пород деревьев, произрастающих на территории Республики Беларусь, в различные периоды созревания для своевременного фиксирования момента созревания семян.

Решение данной задачи имеет огромное практическое значение, поскольку своевременное определение момента зрелости семян позволит получать посевной материал высокого качества, что, как ожидается, в значительной степени повлияет на всхожесть семян хвойных и снизит затраты лесохозяйственных управлений страны на этапе посадки леса.

Таким образом, можно предположить, что отследив качественные и количественные изменения в составе жирных кислот липидов семян на разных стадиях созревания, мы получим возможность фиксировать временной промежуток созревания семян шишек.

Основная часть. В качестве объектов исследования выступали липиды семян Сосны Обыкновенной (*Pinus sylvestris*), полученные из образцов шишек, предоставленных ГЛХУ «Калинковичский лесхоз». Образцы шишек были собраны в различные периоды созревания с плантаций лесопосадок I поколения (1983 г.) и II поколения (1993 г.).

Шишки сосны состоят из оси, на которой расположены многочисленные кроющие чешуи, а в их пазухах семенные чешуи, на верхней поверхности которых развивается по 2 семяпочки, снабженные так называемым ложным крылом. Семена созревают в октябре. Потенциально всхожи 8–10 лет.

Исследуемые образцы представляли собой шишки округлой формы, размером 2–2,5 см, деревянистые, не рассыпающиеся (на ранних стадиях созревания) и раскрытые (на поздних стадиях созревания).

Для проведения исследований образцы шишек были отобраны в следующие временные периоды:

а) образец № 1 – шишки Сосны Обыкновенной, ЛСП I пок. (1983 г.), дата сбора 14.09.09 г.;

б) образец № 2 – шишки Сосны Обыкновенной, ЛСП I пок. (1983 г.), дата сбора 13.10.09 г.;

в) образец № 3 – шишки Сосны Обыкновенной, ЛСП I пок. (1983 г.), дата сбора 15.10.09 г.;

г) образец № 4 – шишки Сосны Обыкновенной, ЛСП I пок. (1983 г.), дата сбора 21.10.09 г.;

д) образец № 5 – шишки Сосны Обыкновенной, ЛСП II пок. (1993 г.), дата сбора 14.09.09 г.;

е) образец № 6 – шишки Сосны Обыкновенной, ЛСП II пок. (1993 г.), дата сбора 15.10.09 г.

Растительные масла получали из семян шишек (предварительно растертых) методом экстракции с использованием аппарата Сокслета (вместимостью в среднем до 10 г растертых семян), в качестве летучего растворителя применялся гексан. Длительность экстракции в среднем составляла около десяти часов (для каждого образца).

После экстрагирования образцы масел были естественным путем высушены до постоянной массы и взвешены для оценки степени выхода масла.

Установление жирнокислотного состава: идентификация жирных кислот, оценка их количественного состава, осуществлялось хроматографическим методом.

Непосредственно перед хроматографированием жирные кислоты образцов были прометилированы.

Анализ метиловых эфиров жирных кислот проводили на газожидкостном хроматографе «Кристалл-5000» в режиме программирования температуры колонки. Колонка кварцевая капиллярная, длина 100 м, диаметр 0,25 мм, адсорбент цианопропилфенилполисилоксан; детектор ПИД, газ-носитель – азот; объем вводимой пробы составлял 1 мкл.; начальная температура термостата колонок – 100°C в изотермическом режиме 4 мин, затем температура термостата колонок увеличивалась со скоростью 3 °C/мин; конечная температура термостата колонок 240°C, изотермический режим составлял 30 мин.

Идентификацию жирных кислот осуществляли по характеристикам удерживания хроматограммы эталонной смеси жирных кислот.

Результаты идентификации компонентов масел и их содержание в каждом отдельном образце представлены в таблице.

Анализ жирных кислот липидов семян сосны выявил некоторые отличия между лесопосадками разных поколений.

Но следует отметить, что качественный жирнокислотный состав липидов семян сосны, выделенных из образцов шишек лесопосадок двух поколений (посадки 1983 г. и 1993 г.), схож, при этом количественный состав различен не только у липидов семян лесопосадок разных поколений, но и претерпевает изменения в течение периода созревания семян.

Состав жирных кислот липидов семян ели исследуемых образцов

Идентифицированные компоненты	Образцы/состав (%)					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Бутановая	—	0,089	—	0,039	—	—
Ундекановая	—	—	—	0,743	—	—
Миристиновая	0,059	0,040	0,052	0,034	0,003	—
Пентадекановая	0,020	—	0,012	0,014	0,017	—
Пальмитиновая	3,771	3,087	3,689	2,129	2,987	3,665
Пальмитолеиновая (<i>цис</i> -9)	0,038	0,040	0,036	0,025	0,036	—
Гептадекановая	0,052	0,036	0,052	0,032	0,041	—
Стеариновая	0,740	1,645	1,849	1,061	1,572	1,747
Олеиновая (<i>цис</i> -9)	12,986	14,175	10,872	10,015	12,300	12,563
<i>транс</i> -Линолевая (<i>транс</i> -9,12)	3,262	2,433	2,592	1,847	2,331	2,304
Линолевая (<i>цис</i> -9,12)	51,023	47,485	51,653	31,233	39,568	35,667
Арахидоновая	0,279	0,176	0,287	0,155	0,161	0,356
γ -Линоленовая (<i>цис</i> -6,9,12)	23,159	20,445	22,789	14,461	18,101	19,791
Эйкозеновая (<i>цис</i> -11)	1,462	1,040	1,347	0,704	0,767	—
Линоленовая (<i>цис</i> -9,12,15)	0,350	0,319	0,414	0,240	0,263	—
Эйкозодиеновая (<i>цис</i> -11,14)	1,242	1,021	1,264	0,616	16,521	—
Бегеновая	0,006	—	—	0,003	0,003	—
Эйкозатриеновая (<i>цис</i> -8,11,14)	0,761	—	—	3,588	—	4,343
Эйкозапентаэновая (<i>цис</i> -5,8,11,14,17)	—	—	—	0,005	—	—

Как видно из таблицы, для масел семян сосны двух поколений характерно высокое содержание ненасыщенных жирных кислот: олеиновая (*цис*-9), линолевая (*цис*-9,12), γ -линоленовая (*цис*-6,9,12), эйкозеновая (*цис*-11) и эйкозодиеновая (*цис*-11,14) составляют от 57 до 87% полного состава. При этом преобладают линолевая и γ -линоленовая кислоты.

В составе масел обнаружены короткоцепочечные жирные кислоты: бутановая, ундекановая.

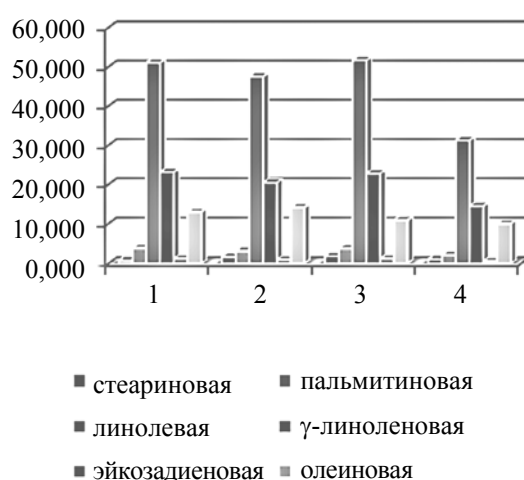
Среди насыщенных жирных кислот преобладают стеариновая и пальмитиновая кислоты, при этом суммарное содержание предельных кислот составляет не более 5%.

На протяжении периода созревания шишек четкой закономерности в изменении жирнокислотного состава липидов семян, как качественного, так и количественного, не выявлено, однако общая тенденция к изменчивости очевидна. Более наглядно количественная динамика основных компонентов для образцов I поколения представлена на рисунке.

Заключение. В ходе исследований был проанализирован качественный и количественный компонентный состав масел семян сосны.

Качественную и количественную идентификацию компонентов масел семян осуществляли газохроматографическим методом. В результате интерпретации хроматограмм по составу было идентифицировано до 91% от пол-

ного содержания компонентов. Результаты исследования образцов свидетельствуют о высоком содержании ненасыщенных жирных кислот, при этом преобладают олеиновая (*цис*-9), линолевая (*цис*-9,12), γ -линоленовая (*цис*-6,9,12), эйкозеновая (*цис*-11) и эйкозодиеновая (*цис*-11,14), их содержание составляет от 57 до 87% полного состава.



Количественное соотношение жирных кислот для образцов посадки I поколения

Также во всех образцах отмечено сравнительно высокое содержание пальмитиновой и стеариновой кислот.

Таким образом, следует отметить целесообразность применения газохроматографического метода для установления жирнокислотного состава липидов семян сосны.

Литература

1. Усень, В. В. Состояние и перспективы плантационного лесовыращивания хвойных пород / В. В. Усень, Н. К. Крук // Лесное и охотничье хозяйство. – 2009, № 10. – С. 21–26.

2. Усс, Е. А. Естественное возобновление усыхающих еловых древостоев под пологом и

на вырубках / Е. А. Усс // Лесное и охотничье хозяйство. – 2007, № 9. – С. 19–23.

3. Алаудинова, Е. В. Липиды меристем лесообразующих хвойных пород центральной Сибири в условиях низкотемпературной адаптации. Характеристика состава жирных кислот фосфолипидов зимующих меристем *Larix sibirica ledeb.*, *Picea obovata* l. и *Pinus sylvestris* l / Е. В. Алаудинова, П. В. Миронов // Химия растительного сырья. – 2009. – № 2. – С. 65–70.

Поступила 26.03.2010

УДК 544.77:661.185

Ж. В. Бондаренко, доцент (БГТУ); Г. Г. Эмелло, доцент (БГТУ); В. Н. Артюх, студент (БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕН НА ОСНОВЕ ПРЕПАРАТОВ ТЕХАРОН K12G И GENAPOL LRO

Технические препараты Техарон K12G и Genapol LRO представляют собой коллоидные поверхностно-активные вещества на основе алкилсульфатов натрия. На приборе Росс – Майлса получены пены из водных растворов препаратов с концентрациями 0,02–50,00 г/л при температуре 22°C. Изучены: пенообразующая способность, свойства пен и кинетика их устойчивости. Установлено, что препарат Genapol LRO обладает большей способностью к пенообразованию. Показано, что это связано с его более высокими поверхностно-активными свойствами. Доказана принципиальная возможность использования исследованных препаратов в качестве пенообразователей при получении гигиенических моющих средств. Установлено, что концентрация препарата Genapol LRO должна составлять не менее 0,1 г/л, а препарата Техарон K12G – не менее 0,6 г/л.

Technical specimens Texapon K12G and Genapol LRO are colloidal surfactants based on the sodium alkylsulfates. The foams from aqueous solutions of specimens with concentration of 0,02–50,00 gram per liter at 22°C using Ross – Miles apparatus were obtained. The foam-forming ability of surfactants, properties of the foams and kinetics of their stability have been studied. It is found that Genapol LRO possesses the higher foam-forming ability due to its higher surfactant properties. The principle ability of investigated specimens using as foam-formers for hygienic cleaning agent producing is proved. It is established that concentration of Genapol LRO ought be more than 0,1 gram per liter and Texapon K12G more than 0,6 gram per liter.

Введение. В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используют в различных отраслях промышленности. Их применяют в качестве пенообразователей, флотореагентов, стабилизаторов, антистатиков и др. [1]. Среди косметических товаров значительная доля принадлежит средствам, которые должны обладать пенообразующими свойствами – шампуни, гели для душа, пены для ванны и др. Для получения таких средств используют технические препараты на основе ПАВ.

Целью работы явилось исследование пен, полученных на основе технических препаратов Техарон K12G и Genapol LRO, применяемых на предприятиях по производству косметических средств.

Материалы и методы. Препарат Техарон K12G представляет собой лаурилсульфат натрия, препарат Genapol LRO – смесь диэтоксилаурилсульфата и диэтоксимиристилсульфата натрия. Их основные показатели приведены в таблице.

Растворы исследуемых препаратов готовили с использованием дистиллированной воды для исключения влияния солей жесткости на пенообразующие свойства ПАВ. Концентрация растворов исследуемых препаратов находилась в интервале 0,02–50,00 г/л. Получение пен осуществляли на приборе Росс – Майлса при температуре 22°C по методике, описанной в [2].

Основная часть. Пенообразующую способность характеризовали пенным числом, которое определяли по высоте столба пены в мм, измеренной через 30 с после истечения раствора препарата из пипетки прибора Росс – Майлса.

На рис. 1 показана зависимость пенного числа от вида препарата и концентрации рас-

твора. Как видно из представленных данных, в области малых концентраций растворов 0,02–0,06 г/л ($\ln c$ от $-4,0$ до $-2,8$) препарат Техарон K12G практически не обладает пенообразующей способностью. В области концентраций 0,06–4,00 г/л пенное число растет с увеличением содержания ПАВ, но при этом более высокая пенообразующая способность у препарата Genapol LRO. При концентрации более 4,00 г/л ($\ln c = 1,39$) пенное число исследуемых препаратов максимально, практически постоянно и сопоставимо для обоих препаратов.

Основные показатели препаратов ПАВ

Наименование показателя	Значение показателя для препарата	
	Техарон K12G	Genapol LRO
Концентрация, %	100	70
Внешний вид	Гранулы светло-кремового цвета	Вязкая жидкость с перламутровым оттенком
pH 1%-ного водного раствора	10,1	8,7
ПАВ, %	97,9	69,5
Хлорид натрия, %	0,6	0,1
Сульфат натрия, %	0,5	0,2
Несульфатные компоненты, %	1,0	0,2
Молярная масса, г/моль	288	384

На рис. 2 представлена зависимость устойчивости пен растворов препаратов от вида препарата и концентрации. Устойчивость пен определяли

как отношение высоты столба пены через 5 мин к пенному числу и выражали в процентах.

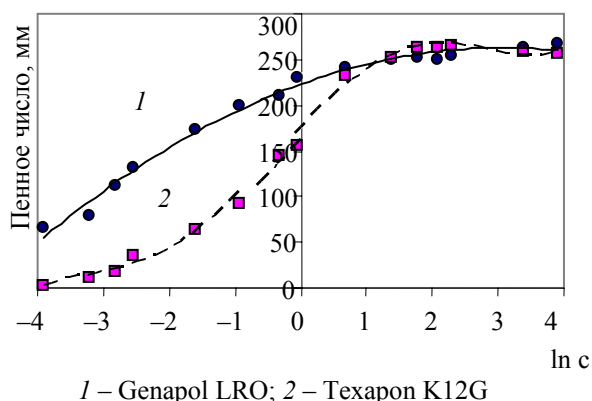


Рис. 1. Зависимость пенного числа от вида препарата и концентрации раствора

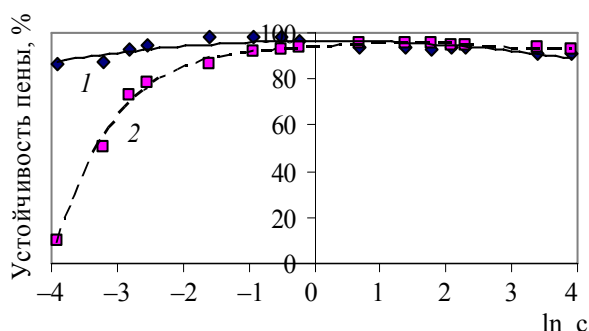


Рис. 2. Зависимость устойчивости пен от вида препарата и концентрации раствора

Как видно из представленных на рис. 2 данных, препарат Genapol LRO образует очень устойчивые пены (86–99%) в области всех изученных концентраций. Устойчивость пен из растворов препарата Техарон K12G в области малых концентраций незначительна (например, при концентрации 0,02 г/л составляет 10%). С увеличением концентрации препарата Техарон K12G до 0,2 г/л ($\ln c = -1,61$) данный показатель резко возрастает (до 86%), а при дальнейшем повышении концентрации образуются пены, которые по устойчивости сопоставимы с пенами, полученными с использованием препарата Genapol LRO.

Для объяснения полученных закономерностей рассмотрим механизм образования пены [3]. В условиях эксперимента пена получается при падении раствора препарата с высоты на поверхность такого же раствора. При этом воздушная фаза попадает в объем раствора в виде отдельных пузырьков. Молекулы ПАВ располагаются на границе раздела фаз, ориентируясь определенным образом: полярной частью в полярную фазу раствора, а неполярным углеводо-

родным радикалом — в пузырек воздуха. После выхода сферического пузырька воздуха на поверхность раствора он не разрушается, т. к. этому препятствует оболочка из двойного слоя молекул ПАВ, стабилизирующая пузырек (рис. 3).

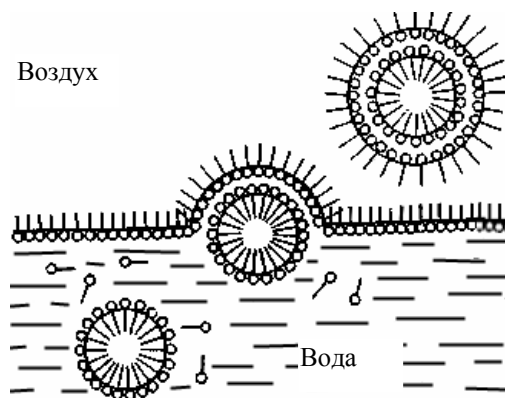


Рис. 3. Схема образования пены в условиях эксперимента

Множество пузырьков на поверхности образует пену, в которой сферическая форма пузырьков может преобразовываться в более сложную полиэдрическую форму.

Очевидно, что пенообразующая способность и устойчивость пен определяются поверхностно-активными свойствами ПАВ на границе раздела воздух — раствор ПАВ. Поэтому были получены изотермы поверхностного натяжения водных растворов препаратов с концентрациями 0,02–50,00 г/л при температуре 22°C. Установлено, что препарат Genapol LRO обладает более высокими поверхностно-активными свойствами, чем препарат Техарон K12G (поверхностные активности препаратов составляют соответственно $4,7 \cdot 10^{-7}$ и $2,0 \cdot 10^{-7}$ Гиббсов).

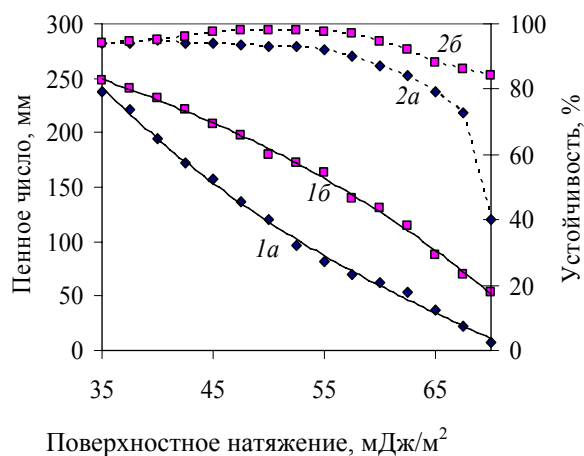
На рис. 4 представлена зависимость пенного числа и устойчивости пены от поверхностного натяжения водных растворов препаратов.

Установлено, что с уменьшением поверхностного натяжения возрастает способность ПАВ к пенообразованию. При одинаковом поверхностном натяжении на границе раздела раствор — воздух пенное число выше у пен, образованных с использованием препарата Genapol LRO, что свидетельствует о влиянии на данный показатель природы ПАВ, отличающихся поверхностно-активными свойствами.

Из рис. 4 видно, что при значении поверхностного натяжения менее 60 мДж/м² устойчивость пен составляет более 80% независимо от природы ПАВ.

В соответствии с СТБ 1675-2006 [4] гигиенические моющие средства должны удовлетворять следующим требованиям: пенное число (в зависимости от вида средства) не менее 100–

145 мм, устойчивость пены – не менее 80%. Сравнительный анализ рис. 1 и 2 свидетельствует, что данные показатели достигаются при концентрации ПАВ не менее 0,6 г/л (Техарон К12Г) и 0,1 г/л (Genapol LRO).



a – Техарон К12Г; *б* – Genapol LRO

Рис. 4. Зависимость пенного числа (1) и устойчивости пен (2) от поверхностного натяжения растворов

Исследована кинетика устойчивости пен, полученных из растворов препаратов с концентрациями 0,02–0,80 г/л. Результаты исследования представлены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что с течением времени (до 5,0 мин) происходит существенное понижение высоты столба пены (более интенсивно для препарата Техарон К12Г). Дальнейшее понижение высоты столба пены с течением времени незначительно. Через 15 мин в исследованных системах достигается состояние равновесия.

Определена кратность пен, полученных с использованием препаратов Genapol LRO и Техарон К12Г. Кратность пены определяли как отношение объема пены к объему жидкости, пошедшей на ее образование. На рис. 6 представлены кинетические кривые кратности пен.

Установлено, что пены, полученные с использованием препаратов Genapol LRO (концентрация 0,2–0,8 г/л) и Техарон К12Г (концентрация 0,8 г/л), являются высокочрезмерными («сухими»). Пены, полученные с использованием препарата Техарон К12Г с концентрацией 0,2–0,6 г/л, являются низкочрезмерными («влажными»). Кратность «сухих» пен зависит от времени: в течение 5 мин существования пены она возрастает, а при дальнейшем увеличении времени практически не изменяется. Кратность «влажных» пен с течением времени практически не изменяется.

На кратность пен влияет концентрация водных растворов препаратов: с повышением концентрации кратность пен увеличивается. При

одинаковой концентрации раствора и времени кратность выше у пен, образованных с использованием препарата Genapol LRO.

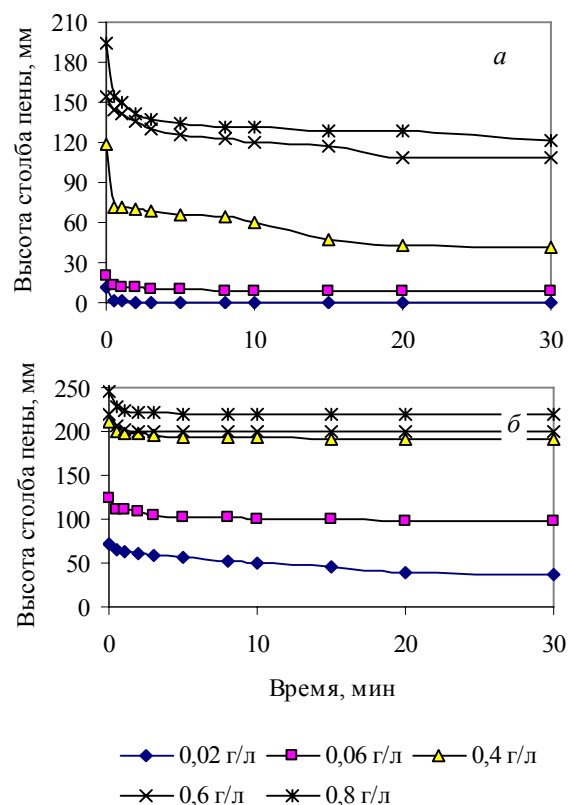


Рис. 5. Кинетика устойчивости пен, полученных с использованием препаратов Техарон К12Г (а) и Genapol LRO (б), в зависимости от концентрации

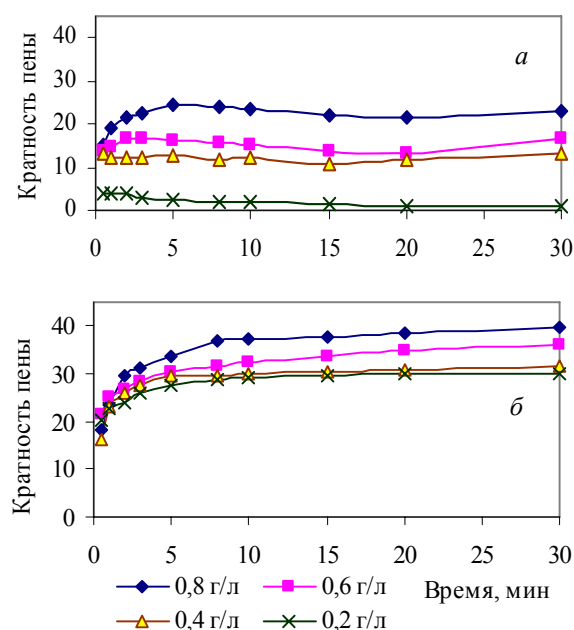


Рис. 6. Кинетические кривые кратности пен, полученных с использованием препаратов Техарон К12Г (а) и Genapol LRO (б), в зависимости от концентрации

Заключение. Изучены: пенообразующая способность, свойства и кинетика устойчивости пен, полученных из водных растворов препаратов Техарон K12G и Genapol LRO. Показана их взаимосвязь с поверхностно-активными свойствами исследованных препаратов.

Литература

1. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под ред. Л. П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.

2. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77. – Введ. 02.06.77; продл. 29.06.84. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.

3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

4. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие требования: СТБ 1675-2006. – Введ. 01.07.2007. – Минск, 2007. – 6 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 544.33: 543.632.545:546.21:547.592.12+543.429.23

О. А. Гайдукевич, науч. сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси); Е. Д. Скаковский, доцент (ИФОХ НАН Беларуси); Л. Ю. Тычинская, вед. науч. сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРМОЛИЗА РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

В результате исследования термолитических растворов перекиси бензоила в циклогексане было установлено, что разложение протекает как по цепному мономолекулярному механизму, так и со значимым вкладом радикалов растворителя. Вклад каждого направления разложения зависит от концентрации перекиси и растворенного кислорода. Изучено влияние кислорода на процесс разложения растворов перекиси бензоила в циклогексане. Установлено, что кислород не является «спиновым» катализатором изученных реакций, но эффективно их замедляет. Показано, что метод спектроскопии ЯМР может быть применен для анализа механизмов разложения перекиси бензоила и образующихся при этом продуктов.

As the result of study of the termolysis of cyclohexane solutions of the benzoyl peroxide was established, that the decomposition flows on the chain mechanism both monomolecularly, and with the noticeable contribution of induced decomposition including of radicals of the solvent. The contribution of induced decomposition depends on concentration of peroxide and dissolved oxygen. The induced decomposition decreases during of the reaction. The influence of the oxygen on the process of decomposition of cyclohexane solutions of the benzoyl peroxide was studied. As has been established the oxygen is not spin catalyst in this reaction, but it slows down it. It has been shown, that the method of NMR spectroscopy can be applied to the analysis of products of the decomposition of the benzoyl peroxide.

Введение. Пероксиды – большой класс органических соединений, имеющих разнообразное строение и высокую реакционную способность, что позволяет использовать их в качестве моделей и объектов при исследовании многих фундаментальных проблем химии.

Термолитические диацильных пероксидов достаточно подробно изучен [1]. В большинстве своем они разлагаются практически только по радикальному механизму и поэтому являются удобными объектами для интенсивно развивающейся «спиновой» химии и, в частности, «спинового» катализа, обусловленного влиянием парамагнитных частиц на выход образующихся с участием радикальных пар продуктов. В качестве «спинового» катализатора может выступать молекулярный кислород, основное состояние которого – триплетное, а радикальные пары эффективно образуются при гомолитическом разрыве диацильных пероксидов. Ранее мы показали, что растворенный кислород меняет соотношение «клеточных» и «внеклеточных» продуктов при термолитическом разложении пероксида бензоила (ПБ) в четыреххлористом углероде, что можно объяснить «спиновым» катализом [2].

Для определения деталей механизмов разложения самих пероксидов традиционно использовались растворители, не участвующие или играющие второстепенную роль в химических реакциях. До сих пор остается открытым вопрос о механизмах участия многих распространенных растворителей, к которым относятся и циклические углеводороды, в процессах разложения пероксидов.

В работе [3] исследовалось термическое разложение ПБ при 91°C в циклогексане, со-

держащем стирол как ингибитор цепного разложения. Было установлено, что фенилбензоат (ФБ) и дифенил (ДФ) образуются при рекомбинации радикалов, бензойная кислота (БК) – в результате атаки на циклогексан бензоилокисильных радикалов, бензол (Б) – фенильных радикалов, возникающих при самопроизвольном разложении бензоилокисильных радикалов. Стирол не эффективен в захвате бензоилокисильных радикалов в растворе циклогексана. В отсутствие стирола образуются свободные циклогексильные радикалы.

Цель настоящей работы – установление механизма термического разложения пероксида бензоила в циклогексане-d₁₂ методом ЯМР и определение возможного участия в происходящих процессах растворенного кислорода в качестве «спинового» катализатора.

Основная часть. В качестве объекта исследования был выбран ПБ, т. к. он доступен, широко используется как инициатор реакции полимеризации виниловых мономеров и в процессе гомолитического разрыва дает фенильные радикалы, обладающие повышенной устойчивостью к кислороду по сравнению с алкильными радикалами [4].

Для анализа продуктов радикальных реакций был использован метод ¹H ЯМР. Исследовались 0,01 М растворы ПБ в циклогексане-d₁₂, которые запаивались в кварцевые ампулы-«вкладыши» (трубки с внешним диаметром 4 мм), которые через определенные промежутки времени проведения реакции помещались в стандартные 5 мм ампулы ЯМР для записи спектров. Часть образцов деаэрировали путем неоднократного замораживания жидким азотом

и размораживания при пониженном давлении, а часть – насыщали кислородом, замораживали и запаивали. Для каждого из опытов использовали по три вкладыша, а полученные результаты обрабатывали по методу наименьших квадратов. Средняя ошибка измерения составила $\pm 8\%$. Термолиз проводили в масляном термостате при 343 К. Спектры записывали на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц в «количественном» режиме. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов $C_6D_{11}H$ (примесь растворителя, $\delta = 1,4$ м. д.). Анализ спектров ^1H ЯМР, как исходных, так и промежуточных растворов и продуктов реакций, показал, что и качественно и количественно они различаются. Для идентификации продуктов реакций были записаны 0,01 М растворы следующих соединений: БК, Б, бензол-D (Б-D), ФБ, ортоциклогексилбензойная кислота (*o*-ЦГБК), парациклогексилбензойная кислота (*p*-ЦГБК), циклогексилбензоат (ЦГБ), фенилциклогексан (ФЦГ) и фенол (Ф-D) в циклогексане- d_{12} . На рис. 1 показаны спектры ^1H ЯМР растворов ПБ в циклогексане- d_{12} (*a* – деаэрированный, *б* – насыщенный кислородом), полученные в результате термолиза ПБ при температуре 343 К в течение 50 ч.

В результате анализа спектров проведено отнесение линий образующихся соединений (№ атома, δ м. д.): ПБ (2, 6–8, 03; 3, 5–7, 39; 4–7, 51), БК (2, 6–8, 12; 3, 5–7, 37; 4–7, 49), *o*-ЦГБК (6–7, 97; 5–7, 37; 4–7, 14; 3–7, 38), *p*-ЦГБК (2, 6–8, 03; 3, 5–7, 22), Б-D (7,24), ФБ (2, 6–8, 17; 3, 5–7, 39; 4–7, 49; 2, 6–7, 15; 3, 5–7, 29; 4–7, 13), ЦГБ (2, 6–8, 02; 3, 5–7, 30; 4–7, 39), ФЦГ (2, 6–7, 10; 3, 5–7, 16; 4–7, 04) и Ф-D (2, 6–6, 80; 3, 5–7, 08; 4–6, 76). Для *o*- и *p*-ЦГБК, ЦГБ, ФЦГ циклогексильный фрагмент дейтерирован (C_6D_{11}), поэтому не виден в спектрах ^1H ЯМР. Для определения химических сдвигов парафенилбензойной кислоты (*p*-ФБК) (индивидуального соединения не было в наличии) был записан ^1H ЯМР-спектр парафенилбензальдегида, в котором *p*-ФБК присутствует в виде примеси. Поэтому удалось сделать отнесение для *p*-ФБК только протонов 2, 6 (8,14 м. д.); 3, 5 (7,58 м. д.).

Бензойная кислота и фенол, очевидно, дейтерированы по гидроксилу (БК-D и Ф-D). Химические сдвиги Б и Б-D отличаются незначительно, поэтому соответствующие сигналы в спектрах реакционной смеси совпадают. Поэтому должен преимущественно образовываться Б-D, и сигнал при $\delta = 7,24$ м. д. приписывали этому соединению.

Были проведены исследования возможности проявления химической поляризации ядер деаэрированных и насыщенных кислородом растворов ПБ в циклогексане- d_{12} в процессе

нагревания в датчике спектрометра AVANCE-500 при температуре 353 К. В данных условиях химическая поляризация ядер обнаружена не была.

Результаты кинетических исследований деаэрированных растворов ПБ представлены в табл. 1. Из табл. видно, что содержание ПБ уменьшается, а остальных продуктов возрастает. Причем разложение нельзя описать одноэкспоненциальным законом. Эффективная константа разложения, измеренная после 1 ч разложения ПБ, составляла $k_{эф} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, после 8 ч – $k_{эф} = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и далее не меняется. Кроме того, $k_{эф}$ заметно меньше $k_{эф}$ при термолизе ПБ в четыреххлористом углероде, где разложение идет экспоненциально [5]. Первоначальное уменьшение $k_{эф}$ свидетельствует о том, что образующийся в реакции свободный циклогексильный радикал вызывает индуцированное разложение исходного ПБ. Выход константы на плато – результат того, что индуцированное разложение отсутствует и реакция идет мономолекулярно. Таким образом, термолиз ПБ в циклогексане- d_{12} протекает по цепному механизму с участием растворителя, причем вклад индуцированного разложения уменьшается по мере разложения ПБ.

Малое количество ФБ и *p*-ФБК говорит о медленном декарбоксилировании бензоилоксильного радикала и, соответственно, малой вероятности встречи фенильного и бензоилоксильного радикалов.

Больше информации можно получить, если проанализировать содержание продуктов, пересчитанное на полное разложение ПБ. На рис. 2 представлены эти зависимости. Из рис. видно, что содержание БК-D, *p*-ЦГБК, Б-D, ФБ и *p*-ФБК незначительно возрастает по мере разложения ПБ, а *o*-ЦГБК, ЦГБ, ФЦГ – уменьшается.

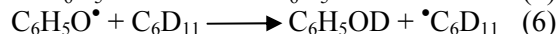
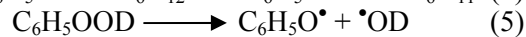
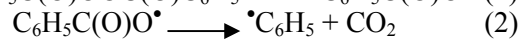
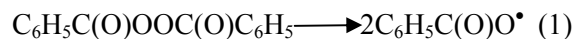
Наблюдающиеся зависимости логично объяснить тем, что в результате уменьшения вклада индуцированного разложения требуется больше энергии для гомолиза пероксида и, следовательно, образующиеся бензоилоксильные радикалы имеют больше энергии на колебательных степенях свободы и, соответственно, быстрее декарбоксилируют.

Динамику изменения содержания продуктов термолиза растворов ПБ, насыщенных O_2 , можно проследить из данных табл. 2. В этом случае скорость разложения значительно ниже и носит более сложную зависимость. Так, эффективная константа разложения, измеренная после 1 ч разложения, составляла $k_{эф} = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Она уменьшается до $k_{эф} = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (17 ч), а затем так же, как и в случае деаэрированных образцов, выходит на плато. После 100 ч термолиза ПБ разложился на $\sim 95\%$, в то время как для деаэрированных образцов – практически полностью за 50 ч. Видно, что кислород

ингибирует процесс термоллиза, но его количества (которое удалось растворить в данных условиях) не хватает для эффективной реализации процесса ингибирования.

Необходимо отметить, что присутствие кислорода в растворе приводит к появлению нового продукта – Ф-D, однако в данном случае его образуется мало по сравнению с термоллизом ПБ в метаноле- d_4 [6]. При термоллизе образцов ПБ, насыщенных кислородом, отсутствуют многие продукты (*о*-ЦГБК, *р*-ЦГБК, ЦГБ), т. к. кислород активно взаимодействует с циклогексильными радикалами с образованием дейтерированных гидропероксидов, и в результате в растворе остается малое количество свободных циклогексильных радикалов, необходимых для образования этих продуктов.

Таким образом, в растворах циклогексана- d_{12} с участием кислорода и радикалов ПБ эффективно протекают реакции:



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

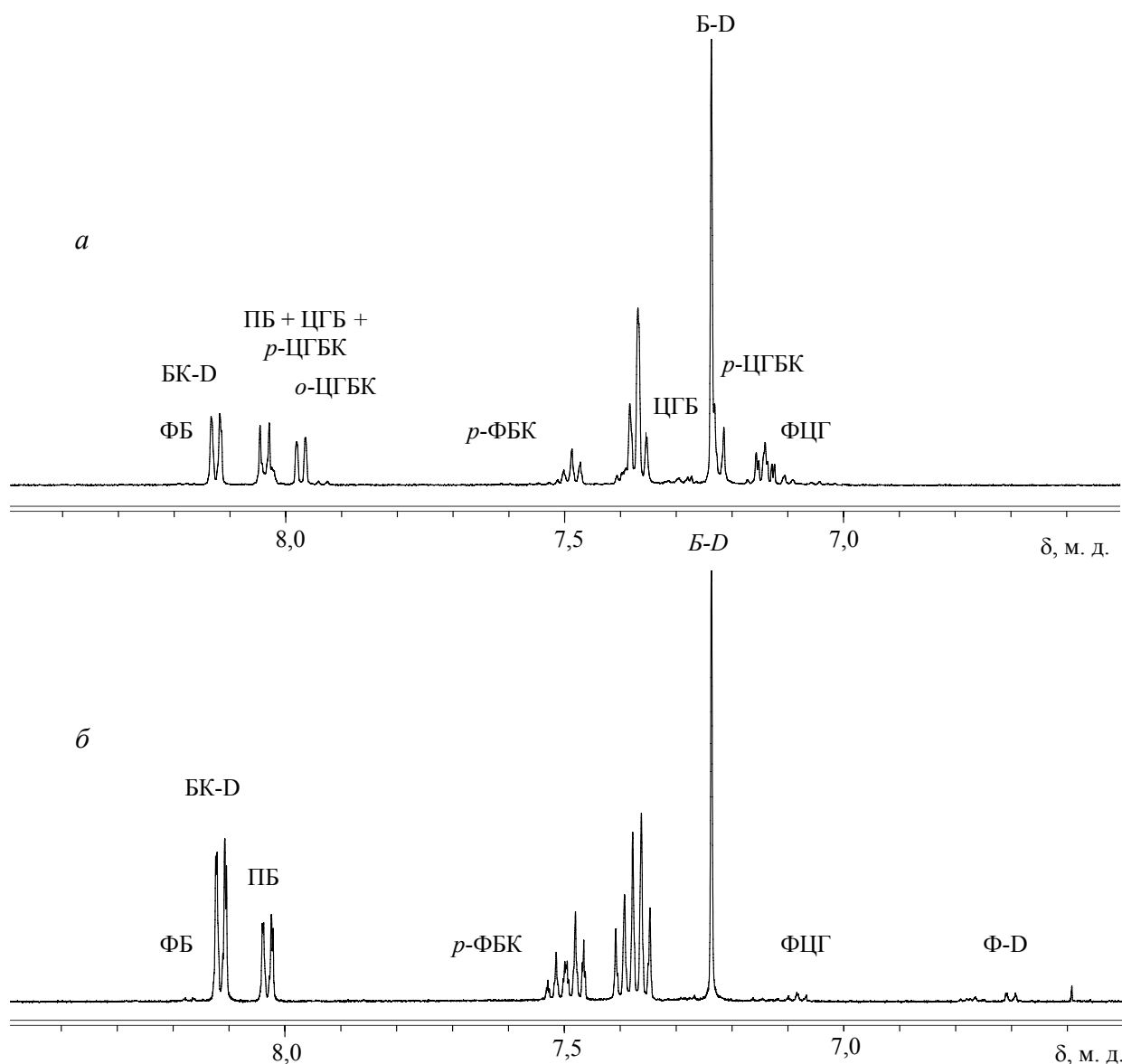


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектры (*а* – деаэрированных, *б* – насыщенных кислородом) 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} , полученные после ее разложения при 343 К в течение 50 ч

Таблица 1

**Содержание продуктов термолита деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К
в зависимости от времени разложения (моль/моль ПБ, %)**

Продукты	Время термолита, ч									
	1	2	3	5	8	12	17	25	35	50
ПБ	78,9	73,5	63,0	52,8	44,3	25,6	15,9	6,4	1,8	0,2
БК-D	7,8	12,3	13,7	17,5	20,8	28,5	32,1	36,6	39,7	42,0
<i>o</i> -ЦГБК	14,1	17,6	24,5	31,1	36,5	48,7	53,8	58,2	59,8	60,4
<i>p</i> -ЦГБК	7,6	9,6	13,4	16,8	20,4	29,0	31,8	36,0	37,9	39,0
Б-D	6,9	8,7	12,3	16,7	19,1	25,0	30,3	35,8	36,4	36,8
<i>p</i> -ФБК	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5
ЦГБ	1,9	2,4	3,3	4,0	4,9	6,6	7,2	7,8	8,1	8,4
ФЦГ	2,2	2,8	3,8	4,7	5,1	6,1	7,1	7,3	7,9	7,9
ФБ	0,4	0,5	0,7	0,9	0,9	1,1	1,1	1,2	1,2	1,4

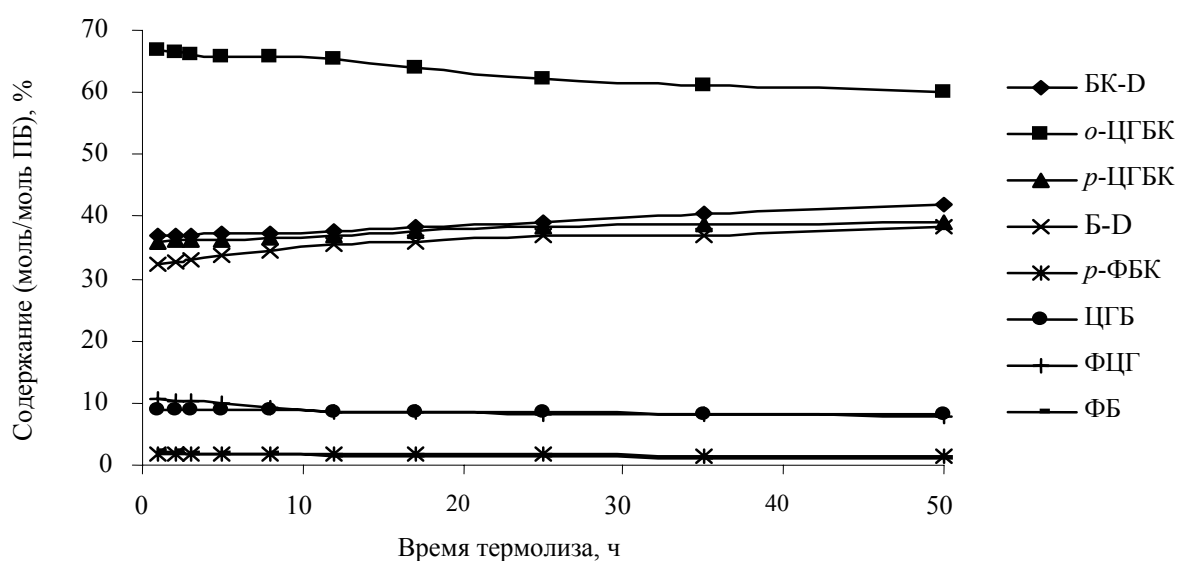


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов термолита деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Таблица 2

**Содержание продуктов термолита насыщенных O_2 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К
в зависимости от времени разложения (моль/моль ПБ, %)**

Продукты	Время термолита, ч										
	1	2	3	5	8	12	17	25	35	50	70
ПБ	92,6	90,1	85,3	84,4	78,7	72,1	63,2	49,6	37,2	26,7	14,5
БК-D	7,2	9,7	14,4	15,3	21,0	27,8	37,1	51,9	66,6	81,2	96,6
Б-D	2,5	3,5	5,3	6,1	9,1	13,5	18,7	28,2	34,5	37,5	46,4
<i>p</i> -ФБК	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	1,0	1,1	1,4
ФЦГ	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,9	1,2	1,4	1,9	2,2	2,5
ФБ	0,2	0,3	0,5	0,6	0,9	1,3	1,7	1,8	3,0	3,5	4,4
Ф-D	1,7	2,1	3,1	3,1	3,7	4,2	5,0	6,0	5,7	4,5	4,4

На рис. 3 показано содержание продуктов термолита растворов ПБ, насыщенных кислородом, пересчитанное на полное разложение пероксида. В этом случае динамика обусловлена тем, что по мере расходования пероксида уменьша-

ется и количество кислорода, что переводит процесс к случаю с деаэрированным раствором.

ФБ является продуктом рекомбинации бензоилокисильных и фенильных радикалов, образующихся первоначально при разложении ПБ.

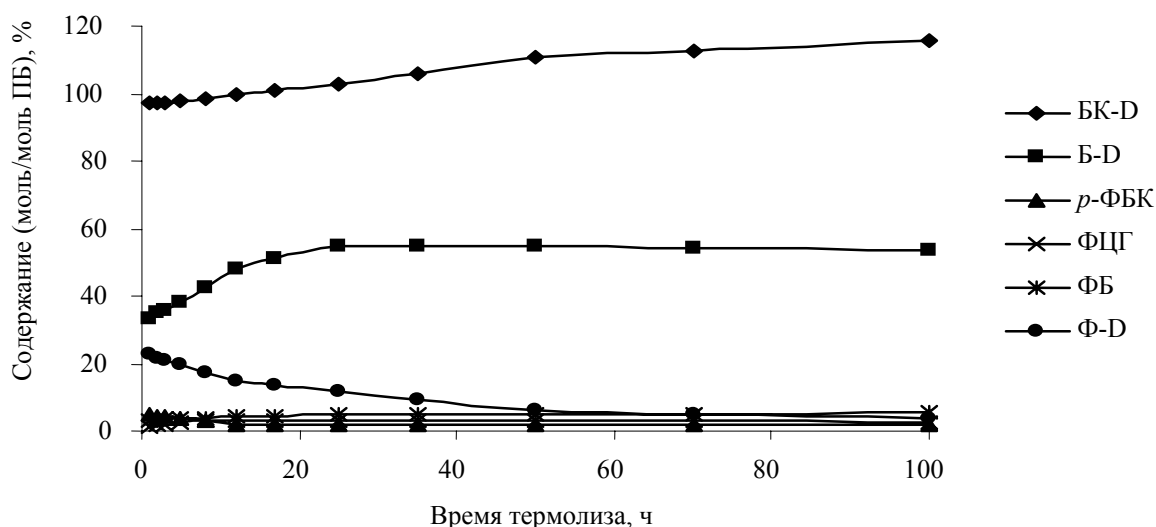


Рис. 3. Зависимость выходов продуктов термолитического разложения насыщенных O_2 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Таким образом, ФБ – «клеточный» продукт. Также фенильные радикалы могут взаимодействовать с радикалами растворителя, образуя «внеклеточные» продукты (БК-D, Б-D, *p*-ФБК, *o*-ЦГБК, *p*-ЦГБК, ЦГБ, ФЦГ, Ф-D).

Для определения влияния кислорода как «спинового» катализатора при разложении ПБ в циклогексане- d_{12} рассмотрим отношения «клеточных» продуктов к «внеклеточным». Для всех точек это отношение в случае деаэрированных образцов меньше, чем для насыщенных кислородом. То есть скорость синглет-триплетной эволюции не может конкурировать со скоростью химической реакции. Сравнение значений табл. 1 и 2 показало, что влияние кислорода, как «спинового» катализатора нивелируется более энергоемкими процессами.

Закключение. В результате проведенных исследований установлено, что разложение ПБ в циклогексане- d_{12} протекает по цепному механизму, а химически активный кислород ингибирует процесс разложения, не являясь «спиновым» катализатором.

Литература

1. Антоновский, В. Л. Физическая химия органических пероксидов / В. Л. Антонов-

ский, С. Л. Хурсан. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.

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

3. Swain, C. G. The mechanism of decomposition of benzoyl peroxide in cyclohexane solutions / C. G. Swain, L. J. ScHaaD, A. J. Krefge // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80, № 19. – P. 5313–5319.

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

5. Bartlett, P. D. The decomposition of benzoyl peroxide in solvents. II. Ethers, alcohols, phenols and amines / P. D. Bartlett, K. Nozaki // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, № 10. – P. 2299–2306.

6. Влияние кислорода на разложение метанольных растворов пероксида бензоила / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 21–25.

Поступила 26.03.2010

УДК 620.9:662.63(476)

П. Л. Фалюшин, д-р техн. наук, гл. науч. сотр. (Ин-т природопользования НАН Беларуси);
В. М. Дударчик, канд. техн. наук, науч. сотр. (Ин-т природопользования НАН Беларуси);
В. Н. Кожурин, мл. науч. сотр. (Ин-т энергетики НАН Беларуси);
Е. В. Ануфриева, ст. науч. сотр. (Ин-т природопользования НАН Беларуси);
Ю. Г. Соколовская, аспирант (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА В ПОДВИЖНОМ СЛОЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Работа посвящена получению горючих газов в качестве энергоносителя путем термохимической переработки местных видов топлива, включая отходы растениеводства, древесины. Приводятся сравнительные данные по термоустойчивости органического вещества ржаной соломы, льнокостры, отходов древесины. Представлены результаты пиролиза указанных горючих отходов в условиях стационарного и подвижного слоев, изучен компонентный состав пиролизных газов, оценена их теплота сгорания. Исследовано влияние температуры пиролиза на содержание синтез-газа в составе газовой фазы, которое при пиролизе ржаной соломы при 800°C достигает 90%. После удаления из такого газа CO₂ (водой под давлением) он соответствует требованиям процесса Фишера – Тропша для каталитического синтеза жидких углеводородных топлив. Выход синтез-газа составляет 700–800 нм³/т сырья.

Предложен механизм газообразования при пиролизе льнокостры и ржаной соломы в неподвижном слое.

The work is devoted to the obtaining of a combustible gases as an energy source through thermochemical processing of local fuels, including crop waste, wood waste. The comparative data on the thermal stability of organic matter of rye straw, flax straw, waste wood are given. The results of the pyrolysis of combustible wastes in solid and moving beds are presented; components of the pyrolysis gases were studied, heat of combustion is evaluated. The influence of pyrolysis temperature on the content of synthesis gas in the gas phase, which in the pyrolysis of rye straw at 800°C reaches 90%, is researched. After removal CO₂ out of such gas (by water pressure) it complies to the requirements of the Fischer – Tropsch process for catalytic synthesis of liquid hydrocarbon fuels. Yield of synthesis gas is 700–800 Nm³/t of raw materials.

The mechanism of gas formation during pyrolysis of flax straw and rye straw in a fixed bed is proposed.

Введение. Повышение доли местных видов топлива в энергетике республики в ближайшие годы будет происходить за счет древесины, торфа, отходов растениеводства, полимерных и других горючих отходов. Кроме прямого сжигания этих топлив имеется возможность на их основе получать газообразные и высококалорийные жидкие и твердые энергоносители. Это генераторный газ, водород, метанол, жидкое углеводородное топливо, полукоксы, брикеты и др.

Наиболее перспективным видом горючих отходов для использования в энергетике является древесная биомасса, солома сельскохозяйственных растений, энергетический потенциал которых достигает 3–4 млн. т у. т. в год. Излишек соломы составляет около 25% (1–1,2 млн. т у. т.) от общего количества, что соответствует 4% потребления котельно-печного топлива в республике [1].

Имеется положительный опыт использования отходов растениеводства на топливо во многих странах. В ряде европейских стран (Дания, Германия, Польша и др.) в течение уже многих лет используют солому в качестве котельного топлива в сушильных установках для получения теплоносителя. В последние годы в республике начали использовать соло-

му вместо углеводородного топлива в зерносушилках с применением газогенераторных установок. При этом себестоимость сушки зерна снижается в 2 раза.

В 60-х гг. прошлого века в СССР были созданы технология и оборудование для получения силового генераторного газа из отходов растениеводства, что позволяло значительно экономить жидкое топливо при работе двигателей внутреннего сгорания [2]. Проводились НИР по скоростному пиролизу древесной биомассы [3, 4].

Степень полезного использования различных видов растительной биомассы и стоимость получаемой из нее энергии в значительной мере определяется технологией ее переработки. Теплота сгорания сухой соломы ржи и льнокостры составляет около 3500 ккал/кг, 3 т соломы заменяют 1 т жидкого топлива. В то же время различные свойства и состав растительных отходов сказывается на характере процесса горения и газификации: малый насыпной вес, низкая температура плавления золы, высокое содержание калия и хлора, коррозия материала оборудования – все это не позволяет отнести растительные отходы к группе легкогазифицируемых топлив.

По содержанию основных компонентов и элементному составу органической массы соломы ржи и льнокустры близки между собой. Так, компонентный состав, например, льнокустры включает, %: целлюлозу – 47,5; гемицеллюлозу – 13,5; экстрагируемые вещества – 16 и золу – 2–3. Органическая масса состоит на 48% из углерода, 6% водорода, около 43% кислорода и 1–2% азота и серы [5]. Поэтому горючие отходы растениеводства следует рассматривать в качестве источника углерода, водорода и кислорода при получении синтез-газа с последующей его каталитической конверсией в жидкое топливо по технологии Фишера – Тропша.

Обычно синтез-газ получают из твердых горючих ископаемых, каменноугольного кокса или древесного угля методом газификации с применением воздушного дутья в периодическом режиме или парокислородного дутья в непрерывном режиме. Выход синтез-газа составляет 0,8–1,3 нм³/кг органической массы сырья, а углеводородного топлива при каталитической конверсии синтез-газа 150–170 г/нм³ (теоретически 208,5 г/нм³). Для получения жидкого углеводородного топлива применяется синтез-газ, в котором объемное соотношение между СО и Н₂ составляет около 1 : 2 (например, 25–33% СО : 50–67% Н₂), а их сумма не менее 75% [6].

Из растительной биомассы, характеризующейся высоким выходом летучих соединений (до 85%), целесообразно получать синтез-газ методом скоростного пиролиза, однако, рациональная технология и оборудование для реализации этого метода с использованием в качестве сырья горючих отходов растениеводства не создана.

Основная часть. Целью данной работы является экспериментальное обоснование технологии и оборудования для получения синтез-газа методом пиролиза горючих отходов растительной биомассы.

Изучение закономерностей термохимических превращений ржаной соломы и льнокустры при пиролизе и горении проводилось методом термического анализа (ТА) в различных режимах на дериватографе марки ОД-103 и экспериментальных установках в стационарном и подвижном слое сырья при разных скоростях

нагрева. Для сравнения приведем данные по пиролизу древесных отходов.

Наиболее интенсивно процесс термического разложения органического вещества ржаной соломы и льнокустры протекает с экзотермическим эффектом в области температур 200–400°C. При этом потери массы составили около 50%, также фиксируются два максимума скорости термораспада при 300 и 340°C, ответственные за разложение гемицеллюлоз и целлюлозы. При достижении температуры 370°C процесс термораспада замедляется и протекает с меньшей скоростью до 840°C.

Потеря массы при термическом разложении ржаной соломы и льнокустры происходит также интенсивно и в интервале температур 500–900°C и составляет 21–23% за счет термохимических превращений, протекающих в твердом остатке, что свидетельствует о его низкой термоустойчивости, обусловленной химическим составом, главным образом наличием кислородосодержащих соединений (табл. 1). Твердый остаток практически весь превращается в летучие соединения, потери массы достигают при этом для соломы ржи 95%.

Общие закономерности процесса пиролиза льнокустры и ржаной соломы, по данным термического анализа, аналогичны, однако, термоустойчивость органического вещества особенно в области температур 200–500°C льнокустры выше. Потери массы составляют 65,1%, для ржаной соломы – 73,3%. Однако потери масс при пиролизе древесной биомассы в области температур 200–900°C значительно ниже и составляют 76,6%.

Пиролиз ржаной соломы и льнокустры на лабораторных установках проводили в реторте из кварцевого стекла с внешним электрообогревом в неподвижном слое со скоростью нагревания 5–8°C/мин при 800°C и на установке с подвижным слоем сырья – шнековом пиролизере. Определяли выход продуктов термического разложения, состав и рассчитывали теплоту сгорания газа суммарного и по фракциям с интервалом температур – 100°C. Выход продуктов при медленном нагреве отходов растениеводства составил: кокса – 15%, жидких продуктов (вода + смола) – около 55%, газа – 30% (табл. 2).

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа горючих отходов растениеводства

Вид биомассы	Влажность, %	Зольность, %	Потери массы, °C, % в интервале температур на сухое вещество			
			До 200	200–500	500–900	200–900
Костра льна	4,8	3,2	9,0	65,1	23,4	88,5
Солома ржи	3,9	5,0	8,5	73,3	21,6	94,9
Древесина	10,0	1,2	12,0	63,5	13,1	76,6

Таблица 2

Состав и теплота сгорания газа

Наименование	Состав газа, % объемные					Низшая теплота сгорания, ккал/нм ³
	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	
T = 800°C, скорость нагрева 5–8°C/мин, неподвижный слой						
Ржаная солома	24,6	1,5	23,7	31,5	18,8	3335
Льнокостра	21,5	1,7	22,2	32,9	21,7	3610
T = 800°C, скорость нагрева 100°C/мин, подвижный слой						
Ржаная солома	5,0	0	43,6	48,0	3,6	2865
T = 800°C, скорость нагрева 400°C/мин, падающий слой						
Древесные опилки (ива)	8,7	1,4	45,3	35,4	9,1	3270

Как следует из табл. 2, основными горючими компонентами газа пиролиза соломы и льнокостры является водород, монооксид углерода, метан и непредельные углеводороды. Вид исходного сырья не оказал существенного влияния на состав газа, хотя и отмечено повышенное содержание метана в пиролизном газе льнокостры, что обусловлено ее химическим составом, т. е. более высоким содержанием в органическом веществе метоксильных групп, и, соответственно, теплота сгорания газа ржаной соломы оказалась на 8% ниже теплоты сгорания газа, полученного из льнокостры.

Результаты исследования механизма газообразования при пиролизе льнокостры и ржаной соломы в неподвижном слое в зависимости от температуры (рис. 1) показали, что максимальная концентрация монооксида углерода в газе достигается при 300–400°C и обусловлена термораспадом органических кислот – промежуточных продуктов термохимических превращений кислородсодержащих соединений соломы ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

Далее с повышением температуры содержание CO падает, а после 600°C снова начинает расти за счет процессов, протекающих в твердом остатке – коксе (рис. 2).

Концентрация водорода в газе резко возрастает только после 450°C, что обусловлено термохимическими превращениями органического вещества кокса. Увеличение концентрации CO в газе связано, скорее всего, с термической диссоциацией карбонатов ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) и дальнейшим восстановлением CO₂ до CO ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$). Карбонаты образуются при разложении органоминеральных соединений в том числе солей карбоновых кислот [7].

Содержание метана в пиролизном газе растет до 650°C и обусловлено оно термическим разложением метоксильных групп и, соответственно, теплота сгорания достигает максимальных значений около 3700 ккал/нм³, затем снижается, когда в составе газа начинают преобладать CO и H₂ и падает концентрация CH₄.

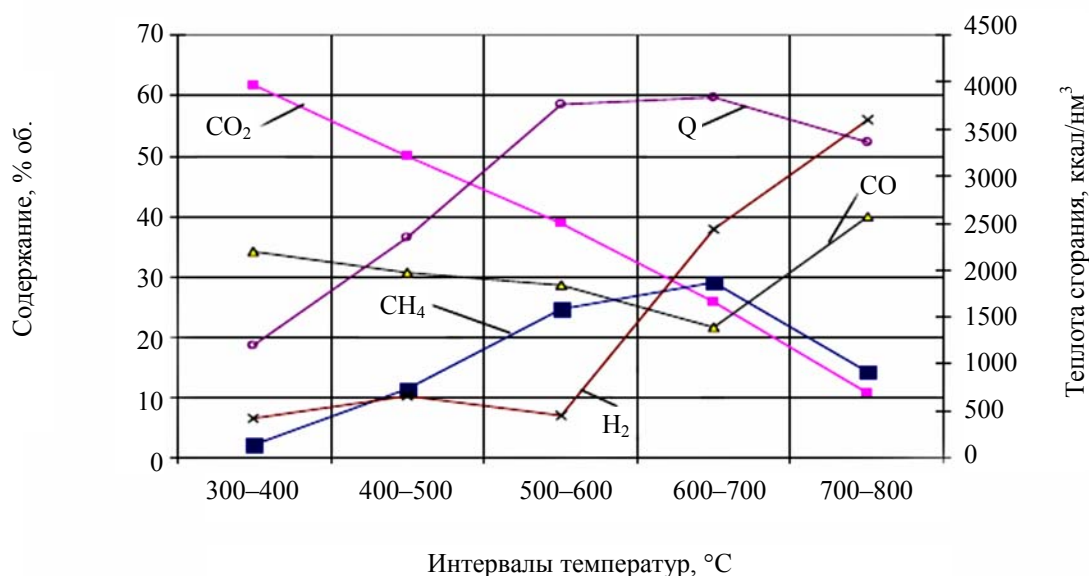


Рис. 1. Влияние температуры на изменение состава газа и теплоты сгорания при пиролизе льнокостры

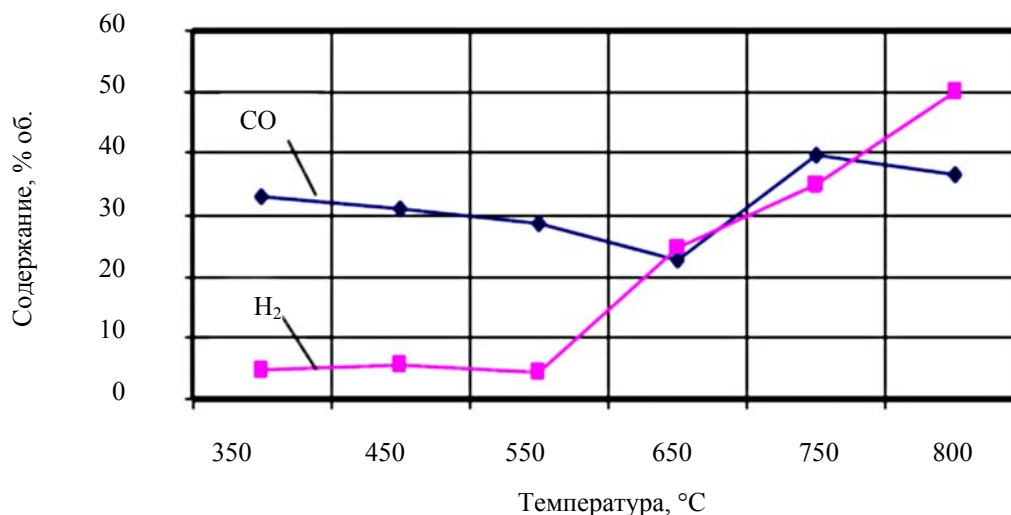


Рис. 2. Изменение содержания CO и H₂ в зависимости от температуры при пиролизе ржаной соломы

Таким образом, содержание компонентов синтез-газа в составе пиролизного газа горючих отходов с ростом температуры увеличивается нелинейно.

Пиролиз отходов растениеводства в подвижном слое проводили на лабораторной установке, состоящей из пиролизера со шнековой подачей сырья и внешним электрообогревом. Летучие продукты в виде парогазовой смеси отводили в систему охлаждения и очистки, затем в газометр, а твердый остаток (кокс) собирали в приемной колбе. Опыты проводили при 800°C. Отличительной особенностью процесса пиролиза ржаной соломы в шнековом пиролизере является низкий выход жидких продуктов и соответственно высокий выход газа (более 50%) по сравнению с процессом в стационарном слое сырья, что обусловлено более длительным временем нахождения парогазов в активной зоне пиролизера и их контактом с коксом, приводящим к образованию дополнительного количества водорода и монооксида углерода ($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$).

Как следует из данных табл. 2, в составе пиролизного газа ржаной соломы при 800°C отмечено высокое содержание CO и H₂, теплота сгорания составляет 2865 ккал/нм³. После удаления из пиролизного газа CO₂ (водой под давлением) сумма CO и H₂ достигает 90%, что соответствует требованиям процесса Фишера – Тропша при каталитическом синтезе метанола или жидкого углеводородного топлива. Выход синтез-газа составляет 700–800 нм³/т сырья.

Технологическую схему получения синтез-газа и высококалорийного жидкого топлива из соломы можно представить следующим образом. На переработку поступает солома, спрессованная

в рулоны, которая измельчается, при необходимости, сушится и подвергается скоростному пиролизу с образованием синтез-газа, кокса и жидких продуктов, состоящих из смолы, воды и растворенных в ней различных соединений.

Полученный при этом синтез-газ подвергается каталитической конверсии с образованием жидкого моторного топлива или метанола. Кокс и жидкие продукты смешиваются, диспергируются, образуя суспензию, которая используется в качестве котельного топлива. Теплота сгорания синтез-газа в 2,5 раза выше теплоты сгорания генераторного газа, поэтому этот газ можно с высокой эффективностью применить в качестве моторного топлива, его себестоимость составляет около 70 у. е. / 1000 нм³.

Заключение. Известно, что расход синтез-газа, состоящего, например, из 67% H₂ и 33% CO при получении одной тонны жидких углеводородов составляет 6000 м³ (4000 H₂ + 2000 CO) при потреблении твердого топлива 3,85 т у. т. Расход ржаной соломы или льнокостры влажностью 10% составит около 8 т, для синтеза метанола 4–5 т. При цене 1 т соломы ≈ 30 у. е. (транспортировка, подготовка) стоимость сырья составит примерно 240 у. е., а себестоимость тонны жидкого топлива не менее 600 у. е., что сопоставимо с ценой углеводородного нефтяного топлива.

Таким образом, горючие отходы растениеводства, также как и древесные отходы, наряду с прямым сжиганием могут быть использованы в качестве сырья для получения газообразных и жидких энергоносителей.

Литература

1. Крутов, А. В. Использование региональных возобновляемых и вторичных ресурсов /

А. В. Крутов // Аграрная энергетика в XXI веке. – 2001. – № 1 – С. 321–326.

2. Колеров, Л. К. Газомоторные установки / Л. К. Колеров. – М.: Природа, 1951. – 43 с.

3. Резников, В. М. Эффективный метод пиролиза лигнина / В. М. Резников, Е. Ф. Морозов // Химическая переработка древесины. – 1966. – № 22. – 168 с.

4. Жидкие и газообразные энергоносители на основе растительной биомассы / П. Л. Фалюшин [и др.] // Аграрная энергетика в XXI веке. – 2001. – № 1. – С. 197–199.

5. Карпунин, И. И. О химическом составе льняной соломы и использовании отходов переработки льна / И. И. Карпунин, П. П. Казакевич, В. Н. Перевозников. – Минск: Навука, 2003. – 210 с.

6. Печуро, Н. С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа / Н. С. Печуро, В. Д. Капкин, О. Ю. Песин. – М.: Химия, 1986. – 263 с.

7. Термический анализ древесных отходов / П. Л. Фалюшин [и др.] // Природопользование. – 2003. – № 9. – С. 121–124.

Поступила 26.03.2010

УДК 665.772

А. О. Шрубок, магистрант (БГТУ); Е. И. Грушова, профессор (БГТУ); А. И. Юсевич, доцент (БГТУ); М. А. Тимошкина, аспирант (БГТУ); Е. В. Труханович, студент (БГТУ)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕФТЕШЛАМОВ В СОСТАВЕ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В статье представлен анализ проблемы утилизации нефтешламов и перспективы их использования в составе топливных композиций. Показано, что стабильность получаемых печных и котельных топлив зависит от параметров частиц дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем.

На основании термогравиметрического анализа установлен оптимальный режим процесса подготовки жидкого нефтешлама к дальнейшей его переработке. В качестве компонентов топливной композиции предложено использовать смесь твердого нефтяного отхода и шламовой нефти после термообработки. Для определения устойчивости топливной композиции был использован метод спектрофотометрии. Полученные экспериментальные данные показали, что оптимальное соотношение твердый нефтешлам : жидкий отход составляет 0,2 : 0,4.

The article presents the analysis of problem the oil-slime utilization and future trends of its use in the composition of fuel mixtures. It has been shown that stability of the furnace fuel and fuel oil obtained depends on the parameters of petroleum dispersed system dispersed phase particles.

On the basis of thermogravimetric analysis the optimal conditions of process of pretreating liquid oil-slime to subsequent processing have been ascertained. It was proposed to use the mixture of solid and liquid oil-slime as compounds of fuel mixture. Spectrophotometric analysis was used for the determination of stability of fuel composition. Obtained experimental data have shown that the optimal ratio of solid oil-slime to liquid oil-slime is 0,2 : 0,4.

Введение. В процессе добычи, перекачки, хранения нефти и нефтепродуктов, эксплуатации очистных сооружений, систем водоснабжения и канализации образуется значительное количество нефтешлама. Такое образование одного из крупнотоннажных отходов нефтеперерабатывающей промышленности может привести к загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов, что, в свою очередь, может нанести значительный ущерб не только состоянию почв, водных ресурсов и атмосферы, но и экономике государства. Поэтому актуальной задачей для нефтяной промышленности является сокращение негативного воздействия отходов производства на окружающую среду и увеличение глубины переработки нефти за счет обезвреживания и переработки нефтешламов.

Нефтяные шламы по составу чрезвычайно разнообразны и представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и механических примесей, соотношение которых колеблется в очень широких пределах [1, 2].

Накопление нефтяных шламов осуществляется на специально отведенных для этого площадках или шламонакопителях. Шламонакопители занимают большие площади и являются одним из источников загрязнения окружающей среды. Согласно [3, 4], объем выбросов углеводородов с 1 м² площади шламонакопителя в атмосферу может достигать 50 кг в год.

Состав нефтяного шлама, хранящегося в шламонакопителях в течение некоторого времени, отличается от состава свежего шлама,

образующегося в резервуарах для хранения нефтепродуктов и трубопроводах. Кроме того, при длительном хранении нефтяных отходов может образовываться стойкая водонефтяная эмульсия сложного состава. Устойчивость водонефтяной эмульсии обусловлена наличием поверхностно-активных веществ, которые либо поступают вместе с отходом в хранилище, либо образуются в результате протекания физико-химических процессов при хранении шлама. С другой стороны, состав и физико-химические свойства отходов нефтепереработки определяют загрязняющие свойства шламов, направления их утилизации и нейтрализации вредного воздействия. Выбор способа переработки зависит от качества шлама и состава содержащихся в нем нефтепродуктов и механических примесей. Условно нефтяные отходы можно разделить по способу их образования на грунтовые, придонные и резервуарного типа, а по фазовому состоянию на жидкие и твердые нефтешламы [5]. Жидкий нефтяной отход подвергают химической или механической обработке с целью получения товарной нефти, которую направляют на переработку или смешение с нефтяными фракциями для получения конечных нефтепродуктов. К методам переработки твердых шламов и остатков, образующихся после выделения товарной нефти из жидких нефтяных отходов, относятся следующие [3, 5]:

1. Термические методы. К этому методу относят сжигание нефтяных шламов и утилизацию выделяющегося тепла и газов.

2. Химические методы (разделение нефтешлама на составляющие с последующим использованием полученных фракций, основанное на использовании растворителей, деэмульгаторов и поверхностно-активных веществ).

3. Механические методы заключаются в фильтровании, отстаивании или сепарации нефтяных отходов.

4. При биологических методах утилизации нефтешламов используют микроорганизмы, для которых нефтепродукты являются питательным субстратом.

5. Использование нефтяных отходов в качестве сырья в дорожном строительстве, производстве керамзита, топливных композиций и т. п.

6. Комбинированные методы представляют собой сочетание механических, химических, биологических и термических методов переработки нефтешламов.

Несмотря на разнообразие существующих методов утилизации нефтешламов, проблема переработки и использования нефтяных отходов остается одной из наименее разработанных, как в технике подготовки шламов, так и технологии их утилизации.

Применение нефтешламов в качестве сырья является одним из рациональных способов его утилизации, т. к. достигается определенный экологический и экономический эффект. Поэтому одним из перспективных методов переработки нефтяных отходов является использование их в качестве компонентов топливных композиций. Однако при компаундировании шламов с другими компонентами топлива возникает необходимость обеспечения однородности получаемой системы, т. е. ее способности сохранять в течении определенного времени равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды. Кроме устойчивости, к топливной композиции также предъявляют требования сохранения стабиль-

ности состава и жидкого состояния продукта при нормальных условиях.

Согласно литературным данным [6, 7], для нефтяных дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой устойчивость системы против расслоения определяется параметрами частиц дисперсной фазы. Непосредственное определение размеров частиц дисперсной фазы нефтяной системы позволяет получить представление о механизме взаимодействия среды и фазы, и, следовательно, выявить оптимальные соотношения компонентов в получаемой топливной композиции.

При компаундировании компонентов, содержащих в своем составе высокомолекулярные соединения, вопросы регулирования межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов, устойчивости нефтяных дисперсных систем к расслоению становятся основными. При смешении различных компонентов и получении нефтепродуктов (котельные и печные топлива, битумы и др.) уже при обычных условиях происходит формирование сложных структурных единиц, размер которых существенно влияет на физико-химические свойства продукта [6, 8]. Таким образом, чем меньше частицы дисперсной фазы, тем устойчивее будет дисперсная система.

Поэтому целью данной работы являлась разработка устойчивых топливных композиций, компонентами которых являются отходы нефтеперерабатывающей промышленности.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны нефтесодержащий шлам и шламовая нефть, образующиеся в ПУ «Нефтебурсервис». Физико-химические свойства и состав отходов производства, выбранных в качестве объектов исследования, представлены в таблице.

В связи с тем, что шламовая нефть обладает повышенной тягучестью, непосредственная переработка ее и использование в качестве компонента топливной композиции затруднено.

Характеристика объектов исследования

Показатель	Объект исследования	
	Нефтесодержащий шлам, отобранный в ПУ «Нефтебурсервис»	Шламовая нефть, образующаяся в ПУ «Нефтебурсервис»
Содержание, мас. % *)		
– парафинов	3,34	6,1
– асфальтенов	6,06	6,91
– смол	7,84	11,84
– масел	48,63	60,25
– механических примесей	2,11	3,04
Содержание воды, % об.	18	19
Температура плавления парафина, °С	73	71

*) Усредненный показатель.

Поэтому важной задачей стало выявление способа подготовки шламовой нефти для дальнейшего использования ее в топливной композиции. Для этого был проведен термогравиметрический анализ шламовой нефти.

Термогравиметрию шламовой нефти 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. Интегральная (ТГ) и дифференциальная (ДТГ) термогравиметрические кривые, а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные для исследуемого нефтяного шлама, представлены на рис. 1. Согласно рис. 1, процесс разрушения соединений, по-видимому полимерного характера, содержащихся в нефтешламе и придающих отходу высокую тягучесть, начинается при температуре 180°C. При термообработке шламовой нефти при температуре 200°C нами было установлено, что нефтешлам теряет тягучесть и, следовательно, может быть подвергнут дальнейшей переработке как обычный жидкий нефтяной отход.

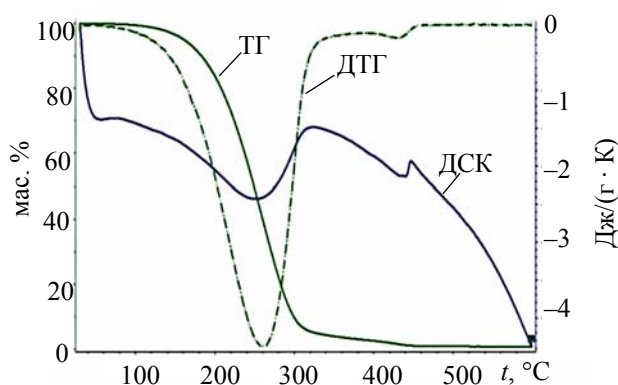


Рис. 1. Термограмма шламовой нефти:
 t – температура

С целью минимизации материальных затрат на утилизацию нефтяных отходов нами предложено использовать в качестве топливной композиции смесь твердого нефтесодержащего шлама и шламовой нефти после термообработки. Для определения устойчивости получаемой топливной композиции к расслоению были проведены измерения эффективных радиусов получаемых нефтяных систем при различных соотношениях компонентов.

На основе анализа существующих методов исследования частиц [6, 9–11] нами был выбран метод спектрофотометрии. Это экспресс-метод определения среднего радиуса частиц нефтяных дисперсных систем, в основе которого лежит явление светорассеяния на оптических не-

однородностях среды, то есть на частицах дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем.

Одним из основных преимуществ такого метода определения размеров частиц является то, что взаимодействие излучения с частицами не меняет структуры системы, т. е. дисперсная система остается прежней. Однако, использование данного метода для определения дисперсности нефтяных дисперсных систем, особенно остаточных нефтепродуктов, предполагает применение соответствующих растворителей из-за больших значений оптической плотности подобных систем.

Данный метод позволяет получить эффективное среднее значение радиуса монодисперсной системы, рассеивающий свет так же, как и исследуемая полидисперсная система [6, 12].

Измерение значения оптической плотности раствора испытуемого нефтепродукта в толуол-гексановой смеси проводили на спектрофотометре СФ-26 при длинах волн света λ (нм) 540 и 590. Измерение одного образца на одних и тех же длинах волн выполняли не менее трех раз с целью получения сходимых результатов. По полученным значениям оптической плотности рассчитывали волновой коэффициент n по уравнению, представленному ниже [12]:

$$n = \frac{\lg(D_1 / D_2)}{\lg(\lambda_2 / \lambda_1)},$$

где n – волновой коэффициент; D_1 и D_2 – оптическая плотность при длинах волн λ_1 и λ_2 соответственно.

Волновой коэффициент связан с эффективным средним радиусом частиц дисперсной фазы через характеристический параметр z , который является функцией волнового коэффициента $z = f(n)$. Размеры частиц определяются по формуле:

$$r = \frac{z \cdot \lambda}{8 \cdot \pi \cdot n_D^{20}},$$

где z – характеристический фактор, являющийся функцией волнового коэффициента; λ – среднее значение длины волны, нм; n_D^{20} – показатель преломления исследуемого раствора при 20°C.

Зависимость среднего эффективного радиуса нефтяной смеси от содержания компонентов представлена на рис. 2.

Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 2), при массовой доли нефтесодержащего шлама, равной 0,2–0,4, наблюдается резкое снижение эффективного радиуса частиц дисперсной фазы нефтяной смеси.

Наблюдаемый эффект подтверждается литературными данными по утилизации твердых

нефтешламов [5, 13, 14]. Очевидно, снижение среднего эффективного радиуса обусловлено миграцией молекул соединений, входящих в состав сольватных оболочек структурных единиц нефтяного отхода, в дисперсионную среду. Уменьшение среднего эффективного радиуса приводит к увеличению стабильности получаемого нефтепродукта, и, следовательно, топливная композиция с наименьшим радиусом частиц дисперсной фазы будет обладать большей устойчивостью к расслоению.

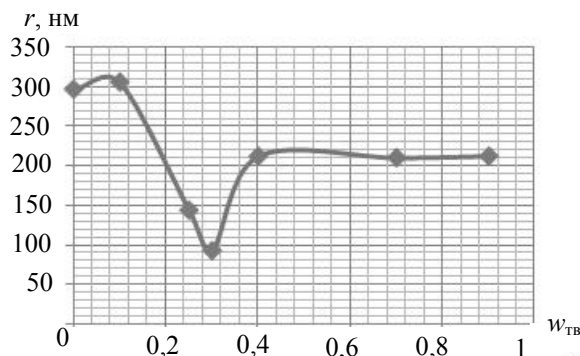


Рис. 2. Зависимость эффективного радиуса частиц дисперсной фазы r от массовой доли твердого нефтешлама ($w_{тв}$)

Заключение. Одним из способов увеличения глубины переработки нефти, сокращения загрязнения окружающей среды продуктами нефтяной промышленности и рационального использования природных ресурсов является вовлечение в переработку нефтяных отходов производства. Использование нефтешламов в качестве компонентов топливных композиций позволяет снизить затраты на производство котельных и печных топлив и уменьшить ущерб окружающей среде, который наносят нефтяные отходы при их захоронении и хранении на нефтебазах. Для оценки стабильности получаемых топливных композиций предложено использовать экспресс-метод измерения среднего эффективного радиуса частиц дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем, основанный на явлении светорассеивания на оптических неоднородностях дисперсионной среды. Установлено, что смесь, содержащая 0,2–0,4 мас. доли твердого нефтешлама и 0,6–0,8 мас. доли жидкого продукта термической обработки шламовых нефтей, является стабильной и может использоваться в качестве котельного топлива.

Литература

1. Мухамедьянова, А. Х. Исследование возможности использования парафиновых отложений в качестве сырья парафино-восковой композиции / А. Х. Мухамедьянова, Р. Г. Ниг-

матуллин, Р. Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – № 10. – С. 21–22.

2. Грушова, Е. И. Утилизация асфальто-смоло-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.

3. Капустин, В. М. Технология переработки нефти: учеб. пособие: в 2 ч. Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: Колосс, 2008. – 334 с. – Ч. 2.

4. Валеев, Р. Ф. Охрана окружающей среды и учет отходов на предприятиях / Р. Ф. Валеев. – М.: ОКО-холдинг, 2004. – 114 с.

5. Хайрудинов, И. Р. Методы переработки нефтеотходов и нефтешламов / И. Р. Хайрудинов, А. З. Галиуллина, А. А. Тихонов; под ред. В. П. Кравкина. – М.: Химия, 1989. – 425 с.

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

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

8. Агрегативная устойчивость тяжелого дистиллятного сырья в присутствии активизирующих добавок / Р. Г. Абдульманов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 1. – С. 28–29.

9. 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.

10. Глаголева, О. Ф. Определение параметров частиц дисперсной фазы в нефтяных системах колориметрическим методом / О. Ф. Глаголева. – М.: ГАНГ, 1996. – 14 с.

11. 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.

12. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем: учеб. пособие / Р. З. Сафиева [и др.]; под ред. В. Н. Кошелева. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. – 2001. – 60 с.

13. 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.

14. Трифонов, А. А. Органоминеральные дорожно-строительные материалы с использованием нефтешламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / А. А. Трифонов; Казан. гос. архит.-строит. ун-т. – Казань, 2005. – 19 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.653.1

Е. П. Шишаков, вед. науч. сотрудник (БГТУ); М. О. Шевчук, ассистент (БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФУРАНОВЫХ СМОЛ ДЛЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Разработан технологический процесс получения карбамидофурановых смол для литейного производства и деревообработки, включающий комбинированный метод получения смол, сначала в слабокислой, а затем в щелочной среде. Решающее значение на состав смол оказывает величина pH на первой стадии синтеза и мольное соотношение компонентов. Смола лучшего качества получается при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуриловый спирт, равном 1 : (1,5–2,0) : (1–2). Величина pH на первой ступени должна составлять 4,5–5,0. Время реакции и температура процесса взаимосвязаны и подбираются экспериментально.

The technological process of obtaining karbamidofuranovyh resins for foundry and wood, including a combined method of obtaining the resin, initially in a weakly acidic, and then in an alkaline environment. Crucial to the composition of the resin has a pH value in the first stage of synthesis and the molar ratio of components. Resin better quality is obtained when a molar ratio urea: formaldehyde: Furfuryl alcohol is 1: (1,5–2,0): (1–2). The pH value in the first stage should be 4,5–5,0. Reaction time and temperature of the process are interrelated and are selected experimentally.

Введение. Республика Беларусь имеет развитое машиностроение. В республике действуют 86 предприятий, имеющих литейное производство. Среди них такие крупные, как МАЗ, БелАЗ, МТЗ, Минский завод отопительного оборудования, Гомельский завод «Центролит» и др. Укрупненный расчет показывает, что в 2009 г. в литейном производстве было израсходовано более 1,5 тыс. т литейных смол. При средней цене 2500 дол. затраты на закупку смол составили около 4 млн. дол.

В Республике Беларусь литейные смолы не производятся и вся потребность в них удовлетворяется за счет импорта. Основными поставщиками смол являются фирмы «Furtenbach» (Австрия), «Huttenes-Albertus» (ФРГ), «Cavenaghi» (Италия) и некоторые др. Среди используемых смол значительную долю составляют карбамидофурановые и фенолфурановые смолы.

В открытой литературе крайне мало данных по технологии получения литейных смол, в том числе и карбамидофурановых. В 70–80 гг. были изданы несколько обзорных сборников по фурфуриловому спирту и фурановым соединениям [1–4]. Однако даже в этих сборниках полезной информации крайне мало.

Цель работы – разработка технологического процесса получения карбамидофурановых смол для литейного производства и деревообработки.

Основная часть. Композиционные карбамидофурановые смолы можно получать несколькими способами: путем модификации промышленных образцов смол или путем синтеза из исходных компонентов. Первый способ наиболее простой, и он был использован на первом этапе исследований. В промышленных условиях производится ряд карбамидоформальдегидных смол, главным образом, для деревообрабатывающей промышленности: изгото-

товление фанеры, древесностружечных плит, массивной мебели. Основным требованием к смолам, используемым при изготовлении названной продукции, является высокая реакционная способность и низкое содержание формальдегида. Для выполнения этих требований предприятия-производители стремятся максимально снизить мольное соотношение формальдегид : карбамид. Если ранее это соотношение составляло (1,7–2,0) : 1, то в последние годы оно снизилось до (1,1–1,3) : 1. Тем самым было достигнуто снижение свободного формальдегида от 0,5–1,0% до 0,05–0,15%. Использование таких смол позволило получить фанеру и плиты класса E1 (эмиссия формальдегида не более 10 мг из 100 г плиты или фанеры). Одновременно отмечается, что прочностные характеристики и водостойкость фанеры заметно снизились. Увеличение доли карбамида в сырьевой составляющей рецептуры смолы привело к значительному росту содержания азота в составе смолы. Для деревообрабатывающей промышленности этот показатель не имеет существенного значения и он не нормируется. В то же время для литейного производства содержание азота имеет первостепенное значение. Увеличение содержания азота выше некоторого допустимого значения приводит к появлению такого серьезного дефекта отливок, как «ситовидная пористость».

Из опыта работы промышленных предприятий эмперическим путем было установлено, что для смол, используемых для изготовления алюминиевых отливок, допустимое содержание азота должно составлять не более 12–14%, чугуновых – 8–12%, стальных – 2–4%. Содержание азота в смолах, используемых в деревообрабатывающей промышленности, составляет 25–35%. Таким образом, очевидно, что непосредственное использование карбамидных смол

в литейном производстве приведет к браку отливок. Практический опыт Минского моторного завода и Завода отопительного оборудования подтверждает изложенные выше соображения. Снизить валовое содержание азота в смоле можно путем ее разбавления другими компонентами, не содержащими азота. Одним из таких компонентов может служить фурфуриловый спирт. Несомненными достоинствами фурфурилового спирта являются его растворимость как в воде, так и во многих органических растворителях, высокая реакционная способность, термостойкость в отвержденном состоянии, умеренная летучесть.

Для того чтобы снизить содержание азота в композиционной смоле от 25 до 8–12% содержание фурфурилового спирта должно составлять 50–70%. В качестве основы были взяты следующие промышленные образцы карбамидных смол: смола КФ-МТ-15, смола КФ-МТ-10 производства ОАО «Лесохимик» г. Борисов, смола КФ-Ж производства ОАО «Лидская лакокраска» г. Лида, смола КФ-Б производства ОАО «Криолит» г. Нижний Новгород, смола М-3 производства ПО «Карболит» г. Орехово-Зуево.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: в круглодонную колбу объемом 500 см³ заливали 100 г карбамидной смолы и добавляли 100 или 200 г фурфурилового спирта. Смесь перемешивали в 24 течение 5–10 мин до полной гомогенизации. Полученную композиционную смолу сливали в приемную емкость. У полученной смолы измеряли вязкость вискозиметрическим способом и содержание свободного фурфурилового спирта хроматографическим способом. Измерения повторяли с интервалом 1–3 дня. На рис. 1 показано изменения вязкости композиционной смолы при хранении. При разбавлении смолы фурфуриловым спиртом ее вязкость значительно снижается и составляет 9–14 с.

При хранении композиционных смол их вязкость начинает увеличиваться вследствие дальнейшего протекания реакций поликонденсации. Однако скорость этого процесса значительно отличается при использовании разных видов базовых смол. У смол КФ-МТ-10 и КФ-МТ-15 условная вязкость в течение первых 10 сут возрастает от 12–14 с до 16–17 с. Через 15 сут вязкость составляет 45 и 31 с соответственно. В дальнейшем вязкость композиционных смол, полученных на основе карбамидных смол КФ-МТ-10 и КФ-МТ-15, начинает быстро увеличиваться и через 30 сут составляет 220 и 195 с соответственно. Значительно большей стабильностью обладают композиционные смолы, полученные на основе карбамидных смол КФ-Б и КФ-Ж. Нарастание вязкости у этих видов смол начинается через 15–20 сут, а через 30 сут составляет 94 и 76 с. Наибольшую стабильность при хранении имеет композиционная смола, полученная на основе карбамидной смолы М-3, производства ПО «Карболит». В течение первых 20 сут вязкость этой смолы практически не увеличивается и составляет 12–17 с. Через 30 сут хранения вязкость увеличивается до 39 с. Из опыта работы литейных цехов известно, что точность дозирования связующего и получение однородной песчано-смоляной смеси можно получить при использовании смолы, имеющей условную вязкость не более 100 с.

Таким образом, можно заключить, что гарантийный срок хранения композиционных смол составляет 20 сут при использовании базовых смол КФ-МТ-10 и КФ-МТ-15, 30 сут для смолы КФ-Б и 45–60 сут для смол КФ-Ж и М-3. В процессе хранения композиционных смол происходят дальнейшие реакции поликонденсации. В ходе этих реакций протекает химическое взаимодействие между метиловыми производными мочевины, приводящее к увеличению молекулярной массы олигомеров.

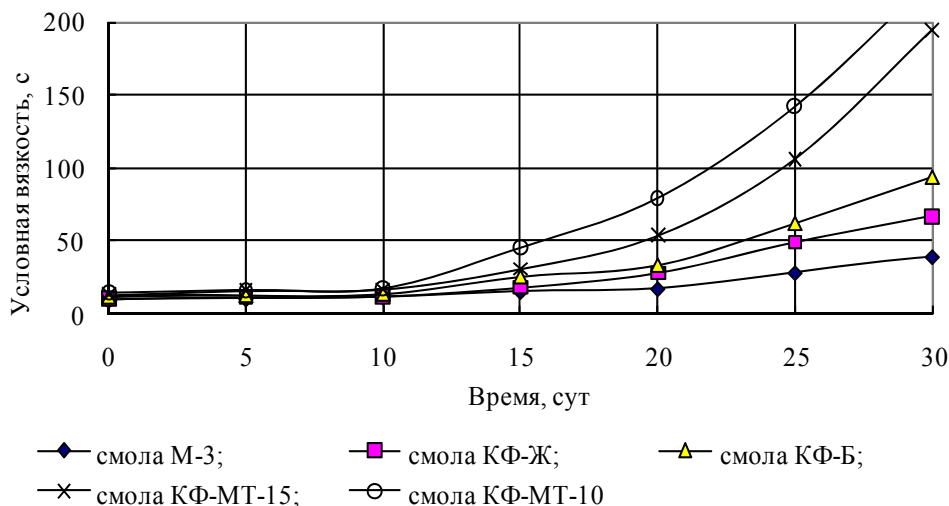


Рис. 1. Изменение вязкости композиционных смол при соотношении смола : фурфуриловый спирт, равном 1 : 1

В эту реакцию могут вовлекаться реакционноспособные молекулы, присутствующие в смоле, в том числе и фурфуриловый спирт. Изменение содержания свободного фурфурилового спирта в композиционных смолах, полученных смешением карбамидных смол и фурфурилового спирта в соотношении 1 : 1, показано на рис. 2. В течение первых 5 сут происходит активное снижение содержания свободного фурфурилового спирта. Для смолы КФ-Б содержание свободного фурфурилового спирта снижается на 16,2%, для смолы КФ-МТ-15 – на 33,8%, для смолы КФ-МТ-10 – на 51,5%, для смолы М-3 – на 58,8%, а для смолы КФ-Ж – на 72,2%. В последующем скорость процесса несколько снижается, однако, и в дальнейшем не прекращается. Через 15 сут содержание свободного фурфурилового спирта составляет 54,2% от первоначального содержания для смолы КФ-Б; 26,2% для смолы М-3; 17–18% для смол КФ-МТ-15 и КФ-Ж. В смоле КФ-МТ-10 к этому времени свободный фурфуриловый спирт отсутствует. Через 30 сут хранения свободный фурфуриловый спирт остается только в смолах КФ-Ж, М-3 и КФ-Б и составляет 18,7; 10,9 и 4,2% соответственно.

Схожие закономерности наблюдаются для композиционных смол, полученных смешением базовых смол и фурфурилового спирта в соотношении 1 : 2.

Наилучшие результаты получаются при использовании в качестве базовой смолы смол М-3 производства ПО «Карболит» и КФ-Ж производства ОАО «Лидская лакокраска». Гарантийный срок хранения полученных компо-

зиционных смол составляет 45–60 сут, что достаточно для местных потребителей. При хранении композиционных смол содержание свободного фурфурилового спирта снижается и через 30 сут составляет 10–30% от первоначального содержания.

Метод получения композиционных смол путем смешения базовых смол и фурфурилового спирта очень прост в технологическом исполнении, однако имеет определенные ограничения, связанные с узостью химического состава, ограниченным сроком хранения и относительной дороговизной, вызванной большим расходом фурфурилового спирта. Устранить указанные недостатки можно путем получения композиционных смол непосредственным синтезом из исходных компонентов. При получении карбамидофурановых смол такими компонентами являются: карбамид, формальдегид, фурфуриловый спирт, катализатор. Из литературы известно, что реакция получения карбамид-формальдегидных олигомеров может проходить как в кислой, так и в щелочной среде [5–8]. В кислой среде реакция протекает достаточно быстро с образованием высокомолекулярных продуктов, не растворимых в воде. Контролировать процесс в этом случае достаточно сложно. При проведении реакции конденсации в щелочной среде скорость реакции значительно ниже, в ходе реакции образуются относительно низкомолекулярные олигомеры и процесс можно остановить нейтрализацией реакционной среды или ее охлаждением. В промышленности часто используются комбинации этих методов.

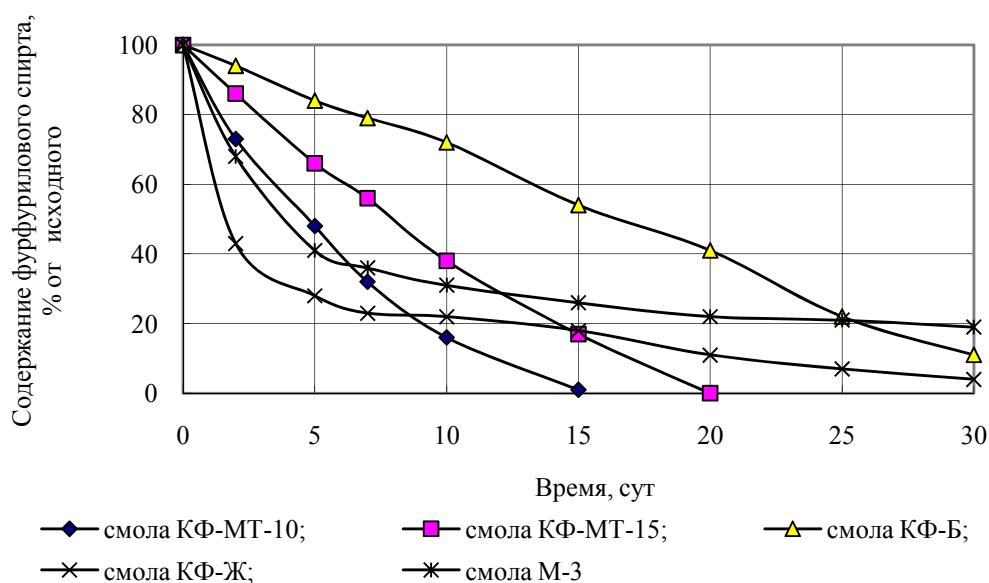


Рис. 2. Изменение содержания свободного фурфурилового спирта при соотношении смола : фурфуриловый спирт, равном 1 : 1

Авторами был выбран комбинированный метод получения смол сначала в слабокислой, а затем в щелочной среде. Методика получения карбаминофурановой смолы состояла в следующем. В трехгорлую колбу объемом 1 дм³, оборудованную мешалкой, обратным холодильником и воронкой, заливали товарный формалин концентрацией 37%, включали мешалку, а затем небольшими порциями подавали 10% щавелевой кислоты. После доведения pH до заданного уровня в колбу засыпали расчетное количество карбамида. Смесь подогревали до выбранной температуры и выдерживали в течение установленного времени. Затем в колбу вливали расчетное количество фурфурилового спирта и реакционную смесь дополнительно выдерживали при перемешивании. Время второй стадии контролировали по нарастанию вязкости реакционной смеси. Полученную смолу нейтрализовали 10%-ным раствором едкого натра до pH, равного 7,5–8,5, и охлаждали до температуры 30–40°C. Охлажденную смолу сливали из реакционной колбы. У остывшей смолы измеряли условную вязкость и определяли содержание свободного фурфурилового спирта и формальдегида. Исследования показали, что решающее значение на состав смол оказывает величина pH на первой стадии синтеза и мольное соотношение компонентов.

В области низких значений pH (2–5) полученная смола практически не содержит не прореагировавших компонентов: содержание свободного фурфурилового спирта составляет 0,8–1,0%, а формальдегида – 0,1–0,8% (рис. 3).

При увеличении pH более 5 содержание свободных фурфурилового спирта и формальдегида начинает возрастать, особенно при

pH = 6 и более. Содержание свободного формальдегида в 1,5–5,5 раз ниже, чем фурфурилового спирта, что говорит о высокой реакционной способности формальдегида. В то же время, вязкость смолы при снижении pH первой стадии резко возрастает, особенно при снижении до значений 4 и ниже.

На рис. 4 показано изменение состава реакционной смеси при синтезе карбаминофурановой смолы, полученной при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : 2 : 2. На первой стадии pH равен 4,8, а температура процесса – 80°C.

Начальное содержание формальдегида в реакционной смеси составляет 19,6%. В ходе реакции конденсации формальдегид взаимодействует с карбамидом и через 45 мин его концентрация снижается до 5,1%. Вязкость реакционной смеси в ходе реакции увеличивается от 11 до 47 с. Затем в реакционную смесь добавляют фурфуроловый спирт. При этом вязкость смеси снижается до 16 с, а содержание формальдегида до 2,7% из-за разбавления. На второй стадии конденсации продолжается снижение содержания формальдегида до 0,6%. Содержание фурфурилового спирта на этой стадии снижается от 36,2 до 7,5%. Условная вязкость смолы на второй стадии конденсации увеличивается от 16 до 21 с. Время второй стадии конденсации составляет 45 мин. По истечении указанного времени проводят нейтрализацию смолы до pH 7,5–8,5 и ее охлаждение до температуры 20–25°C. Во время этой стадии реакция поликонденсации продолжается. Вследствие этих процессов условная вязкость увеличивается до 36 с, а содержание формальдегида и фурфурилового спирта снижается до 0,1 и 2,7% соответственно.

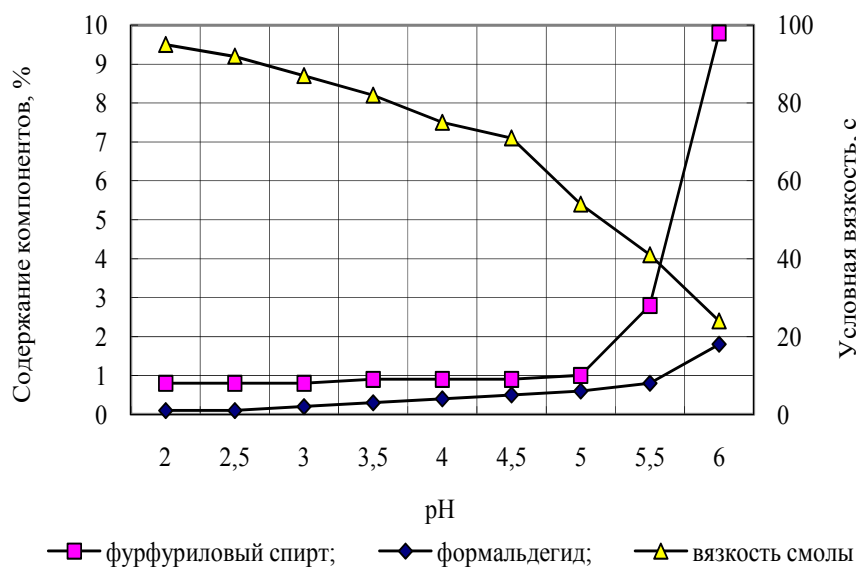
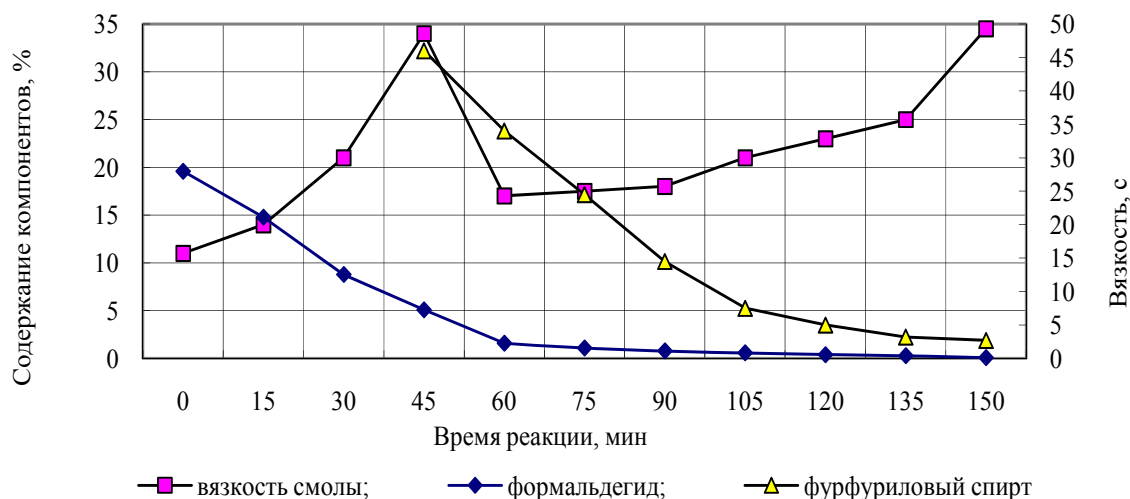


Рис. 3. Влияние pH первой стадии на состав смолы, полученной при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : 1,5 : 1



0–45 мин – первая стадия конденсации, 45–90 мин – вторая стадия конденсации;
90–150 – нейтрализация и охлаждение

Рис. 4. Изменение состава карбамидофурановой смолы в ходе реакции

Полученная смола содержит 34% воды и 6,5% азота. Такая смола пригодна для изготовления стержней «горячим» или «холодным» способом.

Испытания показали, что по своим прочностным характеристикам полученная смола не уступает импортным аналогам. На основе этой рецептуры и лабораторного режима был разработан проект технических условий на смолу (ТУ ВУ 10354659.081-2009 Смола карбамидофурановая СКФ). Были также наработаны опытные образцы смолы для проведения токсикологических испытаний.

Заключение. 1) получение карбамидофурановых смол возможно осуществить двумя способами: путем смешения промышленных образцов карбамидоформальдегидных смол с фурфуроловым спиртом или путем совместной конденсации карбамида, формальдегида и фурфуролового спирта;

2) смола лучшего качества получается при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : (1,5–2,0) : (1–2). Величина pH на первой ступени должна составлять 4,5–5,0. Время реакции и температура процесса взаимосвязаны и подбираются экспериментально;

3) по прочностным характеристикам опытные образцы смол не уступают зарубежным аналогам.

Литература

1. Звягина, А. Б. Полимерные материалы на основе фурфурола и его производных / А. Б. Звягина, Г. И. Зайцева, В. М. Игнатъев. – М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1981. – 52 с.
2. Колотило, Д. Н. Фурановые связующие формовочных композиций / Д. Н. Колотило, М. И. Носевич. – Киев: Наукова думка, 1972. – 124 с.
3. Маматов, Ю. М. Фурановые смолы. Производство и применение / Ю. М. Маматов. – М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1974. – 100 с.
4. Бекбулатов, И. А. Фурфуроловый спирт – исходное сырье для синтеза связующих / И. А. Бекбулатов, Г. Д. Варламов. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 44 с.
5. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю. Г. Доронин, С. Н. Мирошниченко, М. М. Ситкина. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 224 с.
6. Темкина, Р. З. Синтетические клеи в деревообработке / Р. З. Темкина. – М.: Лесная пром-сть, 1971. – 288 с.
7. Эльберт, А. А. Химическая технология древесностружечных плит / А. А. Эльберт. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 224 с.
8. Малотоксичные карбамидные смолы в деревообрабатывающей промышленности / М. М. Свиткина [и др.]; под общ. ред. М. М. Свиткиной. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1977. – 48 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 622.276.344

Н. В. Сенчук, инженер-технолог (ОАО «Завод горного воска»)

ОГРАНИЧЕНИЕ ВОДОПРИТОКОВ В СКВАЖИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТА ОВП-1

БелНИПИнефть совместно с ОАО «Завод горного воска» разработан и внедрен новый полимерный реагент «ОВП-1» (ограничитель водопритока первый) на основе химически модифицированных щелочных гидролизатов полиакрилонитрильных волокон. Композиции «ОВП-1» работают по принципу осадкогелеобразования при взаимодействии с катионами поливалентных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) солей пластовых вод, что приводит к формированию в высокопроницаемых обводненных зонах порового пространства пластов тампонажных материалов. «ОВП-1» – селективен, он не реагирует с нефтью, поэтому при закачке его композиций в пласт нефтенасыщенные зоны не блокируются тампонажным осадком и легко включаются в разработку. Высокие технико-эксплуатационные характеристики водоизолирующих композиций «ОВП-1» обуславливают их конкурентоспособность не только на рынке Беларуси, но и других нефтедобывающих стран.

New polymeric reagent «OVP-1» for water shut off has been elaborated by Institute «BelNIPIneft» together with OAS «Rock Wax Plant». This reagent is based on chemical modified alkaline hydrolyzates of polyacrylonitrile fibres. Compositions of «OVP-1» can react with cations of polyvalent metals (Ca^{2+} , Mg^{2+}) of soluble salts saturating formation water. As a result, waterproof materials are formed in high-permeable zones of formation porous volume. «OVP-1» is selective, it doesn't react with oil. That's why oil zones aren't blocked by waterproof material and easily enter in development. High performances of waterproof compositions based on «OVP-1» cause their competitive ability not only in Belarus markets but in other countries developing oil.

Введение. Одна из острых проблем нефтедобывающей отрасли Беларуси связана с высокой обводненностью продукции и значительными объемами попутно добываемой воды. Это обусловлено тем, что большинство нефтяных месторождений вступили в четвертую, завершающую стадию разработки. Остаточные извлекаемые запасы залегают, в основном, в сложнопостроенных трещиновато-каверново-поровых карбонатных коллекторах, и их значительная часть относится к категории трудноизвлекаемых. При существующей системе добычи нефти методом заводнения из-за фильтрационной неоднородности пласта со временем происходит неблагоприятное перераспределение гидродинамических потоков нефтевытесняющего флюида, что приводит к прорывам воды по высокопроницаемым каналам и трещинам в продуктивные скважины. В результате повышается обводненность сырой нефти и появляются застойные участки, неохваченные вытеснением [1].

Основная часть. Геологическая специфика белорусских месторождений – глубокое залегание (3–4 тыс. м.) неоднородных по толщине и проницаемости карбонатных коллекторов, повышенные температура (50–100°C) и минерализация (50–300 г/л) хлор-натрий-кальций-магниевых пластовых вод – накладывает ряд ограничений на выбор водоизолирующих реагентов. Многие из них, предлагаемые к использованию зарубежными сервисными компаниями, будучи неадаптированными к местным промысловым условиям, оказываются малоэффективными.

Для решения вопросов, связанных с ограничением водопритоков и снижением объемов попутно добываемой воды, традиционно применяются различные осадко- и гелеобразующие тампонажные композиции. В частности, широкое распространение получили композиции (например, силикатно-щелочные, полимерные и др.), компоненты которых способны образовывать осадки при взаимодействии с минерализованными пластовыми водами объекта воздействия [2, 3].

Цель настоящей работы состояла в создании и внедрении на нефтепромыслах Беларуси недорогих отечественных реагентов и композиций указанного назначения, пригодных для обработки высокотемпературных засоленных нефтеносных пластов.

Известно, что высокоэффективными селективными реагентами для ограничения водопритоков в нефтяных коллекторах, подобных белорусским, являются щелочные гидролизаты полиакрилонитрила (ПАН) [4]. Последние представляют собой водно-щелочные растворы гидролизованного ПАН – полиэлектролита карбоксилатного типа, полианионы которого могут взаимодействовать с катионами поливалентных металлов пластовых вод и образовывать не растворимые в воде тампонажные материалы. Селективность гидролизатов обусловлена тем, что они генерируют полимерную водоизолирующую массу только в обводненных каналах продуктивного коллектора и не реагируют с нефтью.

Беларусь обладает собственными сырьевой (технологические отходы ПАН волокна «Нитрон» – ОАО «Полимир», остриг искусст-

венного меха – ОАО «Белфа») и производственной (ОАО «Завод горного воска») базами для изготовления водоизолирующих реагентов на основе гидролизатов ПАН. Поэтому имелись серьезные предпосылки для организации производства и внедрения отечественной продукции рассматриваемого типа.

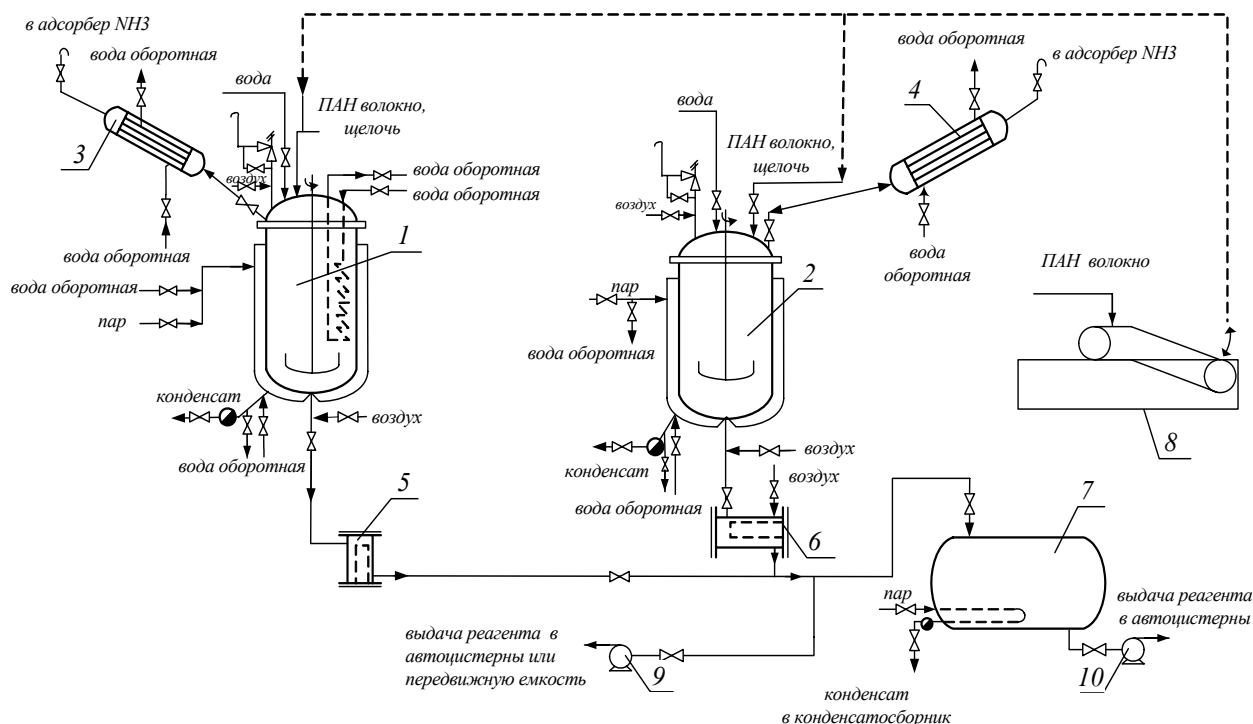
БелНИПИнефть совместно с ОАО «Завод горного воска» был проведен широкий комплекс физико-химических лабораторных, а также заводских технологических экспериментов по отработке способа синтеза щелочных гидролизатов из технологических отходов волокна «Нитрон». В результате был разработан и внедрен в производство новый полимерный реагент «ОВП-1» (ограничитель водопритока первый). Он выпускается ОАО «Завод горного воска» из отходов волокна технического «Нитрон» (ТУ ВУ 300041455.011-2006, поставщик – ОАО «Полимир») в соответствии с ТУ ВУ 600125053.034-2006 по технологической схеме, представленной на рис. 1. Менее предпочтительное альтернативное сырье – отходы химических волокон «КНОП» (ТУ ВУ 400076540.043-2005, ОАО «Белфа»). Начиная с декабря 2005 г. по настоящее время изготовлено и поставлено в РУП «ПО «Белоруснефть» 1750 т реагента.

Как видно из рисунка, основными этапами изготовления реагента «ОВП-1» являются:

- резка волокна на волоконизмельчительной машине ВИРМ 1;
- загрузка в реактор сырья (вода, щелочь, волокно);
- нагрев реакционной смеси;
- гидролиз;
- охлаждение реакционной смеси;
- отбор проб из реакторов для анализа на соответствие готового продукта требованиям ТУ ВУ 600125053.034-2006;
- выдача реагента из реакторов через систему фильтров в накопительную, передвижную емкость или автоцистерну;
- отбор проб из накопительной, передвижной емкости или автоцистерны для анализа на соответствие готового продукта требованиям технических условий;
- отгрузка продукта потребителю.

Согласно ТУ ВУ 600125053.034-2006, характеристики продукта должны соответствовать следующим нормам:

1. Внешний вид – вязкая однородная жидкость от светло-серого до черного цвета.
2. Массовая доля сухого вещества – 20–25%.
3. Плотность при 20°C – 1,11–1,17 г/см³.
4. Условная вязкость по ВЗ-246 (с диаметром сопла 4 мм) 50%-ного водного раствора реагента при температуре 20 ± 0,5°C – 60–100 с.



Технологическая схема получения реагента «ОВП-1»: 1, 2 – реакторы с мешалками; 3, 4 – теплообменники; 5, 6 – фильтры; 7 – накопительная емкость для реагента; 8 – волоконизмельчительная машина ВИРМ1; 9, 10 – насосы

5. Показатель концентрации водородных ионов 1%-ного раствора (рН) 12,0–13,2.

6. Показатели качества тампонажного материала:

- относительный объем – не менее 15%;
- структурно-механические и адгезионные характеристики – прочный при сдвиговых усилиях, эластичный, липкий, водонепроницаемый.

В технологиях изоляции водопритока и увеличения охвата пластов заводнением композиции «ОВП-1» работают по принципу осадкообразования при взаимодействии с катионами поливалентных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) солей пластовых вод. В результате такого взаимодействия в наиболее проницаемых обводненных зонах порового пространства обрабатываемого пласта формируется тампонажный материал, характеризующийся значительным объемом, высокими деформационно-прочностными и адгезионными (по отношению к породе) показателями, стойкостью к воздействию повышенных пластовых температур и размыванию водой.

В то же время тампонажный материал разрушается в водных растворах щелочей, которые целесообразно использовать при необходимости удаления водоизолирующего экрана. Наиболее ценное качество «ОВП-1» – селективность. Он не реагирует с нефтью, поэтому при закачке водных растворов или композиций этого реагента в пласт нефтенасыщенные зоны не блокируются тампонажным осадком и впоследствии легко включаются в разработку.

С учетом того, что промысловые работы с «ОВП-1» могут проводиться в зимнее время, по ГОСТ 20287-91 (метод Б) был определен температурный предел застывания его товарной формы. Он составил $-11 \div -15$ °С, что свидетельствует о достаточно высокой морозостойкости реагента. Наряду с этим были исследованы объем и структурно-механические характеристики тампонажного материала, полученного по стандартной методике из образца, который был предварительно выдержан при температуре -15 °С в течение 22 ч. Установлено, что длительная выдержка «ОВП-1» при температуре его застывания в последующем не оказала отрицательного влияния на качество тампонажного материала.

То, что тампонажные материалы на основе осадков «ОВП-1» и высокоминерализованной пластовой воды обладают высокой водоизолирующей способностью, было подтверждено данными фильтрационных исследований, имитирующих обработку обводненного пласта рабочим раствором реагента.

В качестве модели пласта использовали металлическую трубку с терморубашкой длиной

30 см и площадью поперечного сечения 5,1 см, оборудованную входным и выходным штуцерами и запорным вентилем на входе. Модель заполняли молотой карбонатной породой фракции $0,25 \div 0,5$ мм. Поровый объем ($V_{\text{пор}} = 75 \text{ см}^3$) был оценен по объему пластовой воды плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$, вошедшей в модель после вакуумирования. Температуру исследований выбрали 70 °С, соответствующую наиболее часто встречающейся температуре пластовой воды.

Затем через модель прокачали пластовую воду (коагулянт) указанной плотности (относительный объем прокачки – $0,48 V_{\text{пор}}$, давление стабилизировалось на уровне $0,003 \text{ МПа}$) и определили водопроницаемость – $0,427 \text{ мкм}^2$. Далее в модель в обратном направлении закачали последовательно: буфер 1 см^3 пресной воды; 73 см^3 рабочего раствора реагента; 1 см^3 пресной воды. Модель термостатировали при температуре 70 °С в течение 24 ч.

После термостатирования возобновили прямую прокачку пластовой воды. Начальное давление изменялось в пределах $0,004 \div 0,005 \text{ МПа}$, конечное достигло $0,013 \text{ МПа}$ при проницаемости $0,085 \text{ мкм}^2$. Эксперимент был закончен при относительном объеме прокачки $3,7 V_{\text{пор}}$.

Как видно из сопоставления начального и конечного значений водопроницаемости, после обработки модели раствором реагента произошло снижение этого параметра на 80%. Полученный результат указывает на высокую водоизолирующую способность тампонажного материала, образовавшегося в поровом объеме модели пласта.

Технико-экономические показатели «ОВП-1» в сравнении с реагентами аналогичного назначения российского производства торговых марок «ВПРГ» (ТУ 2458-005-58949915-2004; производитель и поставщик – ЗАО «Завод оргсинтез ОКА») и «Гивпан» (ТУ 2216-001-04698227-99; поставщик – ОАО «Азимут») обобщены в табл. 1. Их сопоставление свидетельствует, что «ОВП-1» не уступает, а по некоторым техническим характеристикам превосходит зарубежные аналоги (пониженная вязкость рабочего раствора, возросший объем тампонажного материала в сравнении с «ВПРГ», лучшее качество тампонажного материала в сравнении с «Гивпан»). К преимуществам «ОВП-1» относится также его более низкая цена, поскольку он изготавливается на отечественном заводе из вторичного полимерного сырья. Сравнение экономических показателей – цены и расхода реагентов – приводит к выводу, что замена «ВПРГ» или «Гивпан» на «ОВП-1» позволяет экономить от 1,5 тыс. дол. до 5,5 тыс. дол. на каждой скважино-операции по ограничению водопритока.

Таблица 1

**Технико-экономические показатели реагентов для ограничения водопритока
на основе щелочных гидролизатов ПАН**

Наименование показателей	Значения показателей для реагентов		
	ОВП-1	ВПРГ	Гивпан
Агрегатное состояние товарного продукта	Жидкое	Твердое	Жидкое
Массовая доля сухого вещества в товарном продукте, %	25–27	85–90	14–15
Рабочая форма	50%-ный водный раствор	10%-ный водный раствор	50%-ный водный раствор
Условная вязкость рабочего раствора по ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при 20°C, с	60–100	100–130	35–40
Относительный объем тампонажного материала, образующегося при смешении (1 : 1 по объему) рабочего раствора реагента и пластовой воды ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$) при среднепластовой температуре (70°C), %	15–25	10–15	15–18
Структурно-механические и адгезионные характеристики тампонажного материала при среднепластовой температуре (70°C)	Прочный при сдвиговых усилиях, упругий, липкий, водонепроницаемый	Прочный при сдвиговых усилиях, упругий, липкий, высокоэластичный, водонепроницаемый	Умеренно прочный, хрупкий, липкий, водонепроницаемый
Цена товарного продукта, дол./т	380	3400	1400
Расход товарного продукта на одну скважино-операцию по изоляции водопритока, т	5–10	1,5–2,0	5–15
Стоимость 10 м ³ рабочего раствора, дол.	2170	3600	7700

Разработаны тампонажные композиции на основе «ОВП-1» и твердых наполнителей (резиновой крошки, отходов кордных волокон), предназначенные для водоизоляционных работ в скважинах, осложненных проявлениями поглощений технологических жидкостей. Введение наполнителей способствует увеличению объема и прочности тампонажных материалов, формирующихся при взаимодействии композиций с высокоминерализованной пластовой водой. Закрепленные в полимерном связующем частицы наполнителей создают дополнительный кольматирующий эффект. Такие композиционные тампонажные материалы способны закупоривать крупные каверны и трещины в прискважинной зоне пластов и предотвращать поглощения.

Для повышения нефтеотдачи пластов предназначены полимер-минеральные потокоотклоняющие композиции на основе разбавленных водных растворов «ОВП-1» и натриевого жидкого стекла, а также «ОВП-1» и кальцинированной соды, которые по технологическим показателям удовлетворяют требованиям, предъявляемым к реагентам указанного типа [5, 6].

Опытно-промышленные испытания подтвердили высокую эффективность реагента «ОВП-1» и его композиций в технологиях как изоляции водопритока (табл. 2), так и увеличения охвата пластов воздействием.

В частности, работы по повышению нефтеотдачи пластов с применением потокоотклоняющих композиций на основе «ОВП-1» и жидкого стекла или кальцинированной соды, осуществленные в 2006 г. на задонской залежи (IV пачка) Речицкого месторождения, имели 100%-ную успешность. Их результатом явились выравнивание профиля приемистости подвергнутых обработке нагнетательных скважин, а также интенсификация процессов вытеснения, за счет чего было дополнительно добыто около 3 тыс. т нефти [7].

Продолжаются исследования в направлении расширения номенклатуры высокоэффективных реагентов для ограничения водопритока посредством создания модификаций гидролизатов полиакрилонитрильных волокон. В частности, разработан водоизолирующий реагент «ОВП-2» на основе гидролизатов полиакрилонитрила, модифицированных лигносульфонатами.

Таблица 2

Показатели эффективности ремонтно-изоляционных работ с использованием реагента «ОВП-1» в период 2006–2009 гг.

Виды работ	Количество скважино-операций		Успешность, %	Q _{н. доп.} , Т	Q _{н. доп.} , т/скважино-операция
	всего	успешных			
Отсечение обводненных интервалов	38	23	61	82 853	2 180
Ликвидация заколонных перетоков	7	4	57	9 653	1 379
Селективная изоляция	7	4	57	7 366	1 052
Перевод на вышележащий интервал	25	19	76	88 938	3 558
<i>Всего</i>	<i>77</i>	<i>50</i>	<i>65</i>	<i>188 810</i>	<i>2 452</i>

Примечание. Q_{н. доп.} – дополнительная добыча нефти.

Технологическими преимуществами нового реагента «ОВП-2» перед «ОВП-1» являются пониженная вязкость товарной формы и рабочих растворов реагента, предназначенных для водоизоляционных работ, а также увеличенный выход по объему тампонажных материалов, формирующихся при смешении растворов реагента с высокоминерализованной пластовой водой [8].

Заключение. Таким образом, разработан новый отечественный реагент для ограничения водопритока в нефтяные скважины и повышения нефтеотдачи пластов «ОВП-1» и композиций на его основе, которые успешно прошли опытно-промышленные испытания и внедрены в РУП «ПО «Белоруснефть». Производство «ОВП-1» способом щелочного гидролиза отходов полиакрилонитрильных волокон налажено в ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь Минской обл.).

Синтезируемый из полимерных отходов «ОВП-1» характеризуется улучшенными техническими характеристиками в сочетании с более низкими ценой и расходом по сравнению с аналогичными реагентами российского производства («Гивпан», «ВПРГ»).

Высокие технико-эксплуатационные показатели водоизолирующих композиций на основе «ОВП-1» обосновывают их конкурентоспособность не только на рынке Беларуси, но и нефтедобывающих стран СНГ и дальнего зарубежья.

Литература

1. Проблемы разработки месторождений нефти и пути их решения в Беларуси / В. Н. Бескопыйный [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 11. – С. 20–21.
2. Хисамов, Р. С. Увеличение охвата продуктивных пластов воздействием / Р. С. Хисамов, А. А. Газизов, А. Ш. Газизов. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 568 с.

3. Демяненко, Н. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов / Н. А. Демяненко // Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 11. – С. 22–23.

4. Кадыров, Р. Р. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах с использованием полимерных материалов / Р. Р. Кадыров. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2007. – 424 с.

5. Реагент «ОВП-1» – применение в технологиях ограничения водопритока и повышения нефтеотдачи пластов / А. В. Макаревич [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2008. – № 2. – С. 26–29.

6. Полимерный реагент «ОВП-1» для ограничения водопритока в нефтяные скважины и повышения нефтеотдачи пластов / А. В. Макаревич [и др.] // Полимерные композиты и трибология-2007: тезисы докладов Междунар. науч.-технич. конф., Гомель, 16–19 июня 2007 г. / ИММС НАНБ; редкол.: В. Н. Адериha [и др.]. – Гомель, 2007. – С. 159–160.

7. Способы переработки технологических отходов волокна «нитрон» в реагенты для ограничения водопритока в нефтяные скважины / А. В. Макаревич [и др.] // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы 8-й Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 29–30 октября 2009 г. / НАНБ; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2009. – С. 150–151.

8. Композиции на основе химически модифицированных щелочных гидролизатов полиакрилонитрила для ремонтно-изоляционных работ в нефтяных скважинах / А. В. Макаревич [и др.] // Полимерные композиты и трибология-2009: тезисы докладов Междунар. науч.-технич. конф., Гомель, 22–25 июня 2009 г. / ИММС НАНБ; редкол.: В. Н. Адериha [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 141–142.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.02

М. М. Ревяко, профессор (БГТУ); Е. З. Хрол, аспирант (БГТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДВУСТАДИЙНОГО РОТАЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ

В статье приведены основные принципы и подходы к решению задачи теплопереноса при ротационном формовании. Особое внимание уделено процессу теплопередачи в течение стадии нагревания. Представлена рассчитанная зависимость, с помощью которой можно определить время изготовления классическим одностадийным методом ротационного формования изделия с заданной толщиной стенки. Кроме того, представлены альтернативные способы решения подобных задач и результаты решения, полученные за счет использования подобных альтернативных способов. Представлены основные принципы модифицированного двустадийного процесса ротационного формования. Подход, использованный для решения задачи теплопереноса при одностадийном ротационном формовании, применен для случая двустадийного формования. Результаты моделирования процесса модифицированного двустадийного ротационного формования проверены на практике.

The main principles and approaches for decision the problem of heat transfer during the rotational molding are resulted in the article. The special attention is given to the process of a heat transfer during the heating stage. The calculated dependence which makes it possible to define molding time of a classical one-step method of rotational molding of a product with the set thickness of a wall is presented in the article. Besides, alternative ways of the decision of similar problems and the results of the decision with the use of similar alternative ways are presented too. Main principles of the modified two-step rotational molding process are presented there. The approach used for the decision of a heat transfer problem for the one-step rotational molding, is applied to a case of two-step molding. Results of the modeling of the modified two-step rotational molding process are tested in practice.

Введение. Ротационное формование представляет собой процесс производства крупногабаритных полых пластмассовых изделий. Подобные изделия в некоторых случаях могут формоваться и другими методами, например, литьем под давлением или раздувным формованием [1]. Но в сравнении с вышеупомянутыми методами ротационное формование имеет определенные преимущества – относительно низкий уровень остаточных напряжений в отформованном изделии и невысокую стоимость формирующего инструмента. Ротационное формование широко используется в качестве метода формования таких изделий, как контейнеры, резервуары, но оно может также использоваться для изготовления сложных медицинских изделий и игрушек.

Цикл процесса ротационного формования состоит из четырех основных стадий: загрузка полимерного материала в форму, формование (сплавление), охлаждение и извлечение готового изделия из формы [2]. Цель второй стадии ротационного формования состоит в поднятии температуры полимера до величины, при которой частицы порошка смогут сплавляться (или спекаться), образуя монолитный жидкий слой, приклеивающийся к стенке формы. В большинстве случаев ротационного формования в процессе используется порошкообразный материал, который вводится в полую металлическую форму при комнатной температуре. Затем форма с материалом по-

мещается в газообразную среду, которая имеет такую высокую температуру, что металлическая форма и порошок начинают нагреваться до необходимых температур.

Таким образом, стадия сплавления является основной стадией ротационного формования, а процесс переноса тепла является определяющим фактором стадии сплавления. Изучение процесса теплопередачи при ротационном формовании имеет существенное значение для понимания кинетики всего процесса ротационного формования в целом.

Основная часть. Теплопередача в течение цикла ротационного формования может осуществляться различными способами: конвекцией, теплопередачей, излучением. В большинстве процессов ротационного формования в качестве греющего агента используется какая-либо подвижная среда (топочные газы, горячий воздух), таким образом, основным механизмом передачи тепла при ротационном формовании является конвекция.

Конвекция в процессе ротационного формования осуществляется в нестационарном режиме, таким образом, наличие такой нестационарной системы существенно затрудняет моделирование и расчет теплопередачи при ротационном формовании [3].

Формы для ротационного формования традиционно изготавливаются из относительно тонких, с высокой теплопроводностью металлов, таких как алюминий и стали. Как правило,

форма поглощает и переносит существенно больше энергии, чем пластмасса. Поскольку форма нагревается при почти постоянной температуре воздуха окружающей среды, скорость ее нагрева практически не зависит от количества приемников тепла внутри формы, т. е. от количества материала. В результате изменение температуры формы должно подчиняться зависимости первого порядка. Математически это описывается уравнением теплопроводности:

$$\rho \cdot C_m \cdot h \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot (T_{\text{возд}} - T), \quad (1)$$

где ρ – плотность материала формы, кг/м^3 ; C_m – его удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$; h – толщина стенки формы, м; T – ее мгновенная температура, $^\circ\text{C}$; t – время, с; α – коэффициент теплопередачи при конвекции (коэффициент теплоотдачи), $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; $T_{\text{возд}}$ – температура окружающей среды, $^\circ\text{C}$. В зависимости предполагается, что температура вдоль толщины стенки формы является постоянной и что коэффициент теплопередачи с обеих сторон стенки формы также одинаков.

Расчет теплопереноса затрудняется вращением оснастки в течение цикла ротационного формования. Порошок полимерного материала, находящийся внутри формы, контактирует не со всей ее поверхностью, а лишь с ее частью. Необходимо также учитывать и сложность механизма процесса сплавления и системы сил, действующих на полимерные частицы в течение цикла формования.

Ранее были проведены расчеты и моделирование процесса теплопередачи в течение ротационного формования [3]. В результате исследований была получена математическая зависимость следующего вида:

$$t = \frac{C_m \cdot \delta_m \cdot \rho_m \cdot (T_{\text{мн}} - T_{\text{мк}})}{K \cdot \Delta T_{\text{ср}}}, \quad (2)$$

где C_m – удельная теплоемкость полимера ($C_m = 1,70 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$); δ_m – толщина слоя материала (толщина стенки отформованного изделия), м; ρ_m – плотность полимера, кг/м^3 (для полиэтилена $\rho_m = 900 \text{ кг/м}^3$); $T_{\text{мн}}$, $T_{\text{мк}}$ – начальная и конечная температура материала, град; K – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; $\Delta T_{\text{ср}}$ – средняя разность температур, град.

Такая зависимость (математическая модель), которая позволяет рассчитать время формования изделия заданной толщины, была выведена в результате принятия ряда допущений. Одно из основных допущений – постоянство значений коэффициента теплопередачи в течение всего цикла теплопереноса. В действительности значение коэффициента теплопере-

дачи K является не постоянным, оно меняется с течением времени.

Сложность расчета процесса по уравнению (2) состоит в том, что слой материала на поверхности формы постоянно увеличивается ($\delta_m \neq \text{const}$), а, следовательно, увеличивается общее термическое сопротивление и, как следствие, уменьшается коэффициент теплопередачи ($K \neq \text{const}$). Результаты расчета времени формования по аналитической зависимости (2) хорошо согласуются со значениями времени, используемыми на практике. Разница этих величин составляет 5–10%, что для большинства инженерных расчетов является удовлетворительным. Такая зависимость имеет преимущество, которое заключается в возможности быстрого определения времени формования без существенных затрат средств и усилий.

Однако аналитическая зависимость (2) является приближенной, т. к. она не учитывает изменение коэффициента теплопередачи и температуры материала в течение формования. Получение аналитическим способом зависимости, которая бы учитывала эти изменения, является весьма затруднительным. Для решения этой задачи был проведен расчет времени формования численным методом с использованием ЭВМ и пакета MatLab. При этом для расчета использовалась та же зависимость (2). Результаты решения аналогичной задачи численным методом были представлены в виде графических зависимостей [3]. Разница рассчитанных таким образом значений от реально используемых на практике значений также составляет ~ 5–10%.

С другой стороны, для систем такого типа применимо дифференциальное уравнение теплопроводности (при отсутствии внутренних источников тепла):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (3)$$

где a – коэффициент температуропроводности; x, y, z – координаты.

Форма находится в постоянном вращении, поэтому тепло передается только в одном направлении – перпендикулярно поверхности формы и внутрь ее. Уравнение (3) можно представить в виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Принимая во внимание начальные условия, данное уравнение наиболее просто решается с использованием приближенного численного метода сеток на ЭВМ с использованием пакета MatLab. Результаты расчета численным методом для случаев формования в стальной и алю-

миниевой форме представлены на рис. 1 и 2, соответственно.

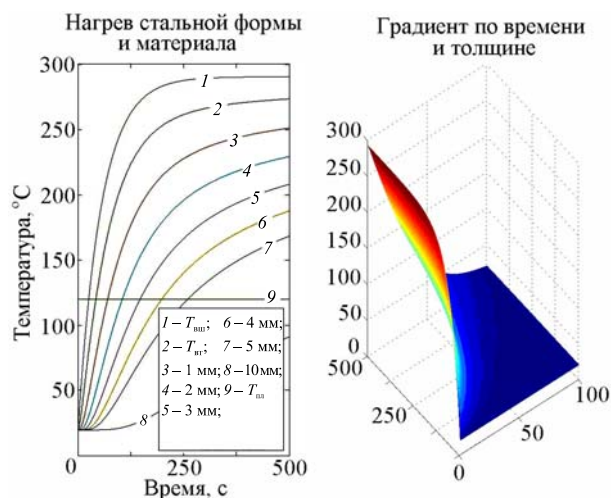


Рис. 1. Моделирование процесса теплопередачи в течение цикла ротационного формования при использовании дифференциального уравнения теплопроводности (стальная форма)

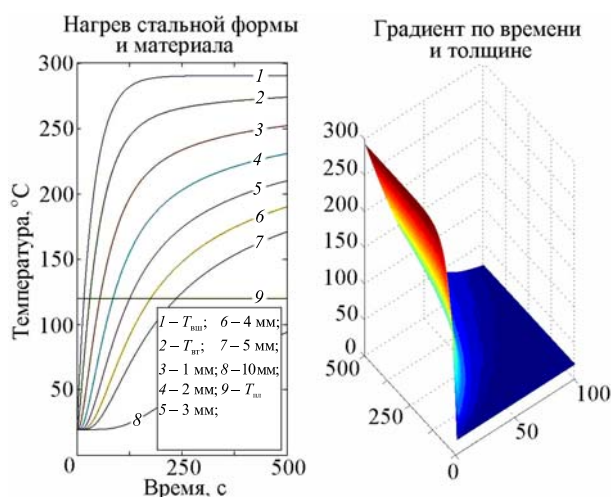


Рис. 2. Моделирование процесса теплопередачи в течение цикла ротационного формования при использовании дифференциального уравнения теплопроводности (алюминиевая форма)

При расчете времени формования по дифференциальному уравнению теплопроводности результаты отличаются от используемых на практике значений на 3–6%, что несколько точнее, чем в ранее рассмотренных методах.

Таким образом, в инженерных расчетах в большинстве случаев применение приближенного уравнения (2) для определения времени формования является оптимальным, т. к. решение его не представляет сложности, а результат с высокой точностью соответствует значению, используемому на практике.

На следующем этапе работы была поставлена цель определения математической зави-

симости для нахождения времени формования изделия заданной толщины для случая модифицированного двустадийного процесса ротационного формования [4].

При таком процессе полимерные порошки последовательно добавляются в полость формы. На первом этапе процесса в полость формы добавляется материал внешнего коркового слоя, после чего происходит первая стадия формования. Затем форма извлекается из печи, в горячей форме открывается люк, после чего в нее добавляется вторая порция материала внутреннего слоя. После этого форма закрывается и осуществляется вторая стадия формования. Далее процесс ротационного формования осуществляется аналогично классической схеме. Следует отметить, что на двух различных стадиях формования можно использовать как полимерные материалы различной природы, так и полимеры с одинаковой полимерной матрицей, но отличающиеся составом композиции (например, один слой полимера может вспениваться, а другой слой может быть монолитным).

Решение вопроса теплопроводности в таком случае осложняется, помимо общих проблем ротационного формования, наличием нескольких этапов формования, которые необходимо учесть. Это еще более усложняет решение и делает практически невозможным вывод аналитической зависимости. Таким образом, единственным возможным вариантом решения подобной задачи является случай использования дифференциального уравнения теплопроводности и численного метода решения этого уравнения. Путем соответствующих изменений программы получаем для случая модифицированного процесса ротационного формования следующую зависимость (рис. 3). При решении предполагается, что используемый на каждой стадии полимерный материал имеет одинаковую плотность и удельную теплоемкость, а слои имеют одинаковую толщину.

Получение изделий методом модифицированного двустадийного ротационного формования было осуществлено на практике на ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий». На заводе было осуществлено формование двух видов двухслойных изделий:

1. Внешний слой стенки изделия является монолитным, а внутренний слой является вспененным. Получение такого изделия позволяет сократить массу изделия и увеличить толщину его стенки.

2. Изделие имеет внешний слой стенки из чистого материала, внутренняя стенка также изготовлена из чистого полимера, а внутри стенки присутствует слой с армирующими стеклянными волокнами.

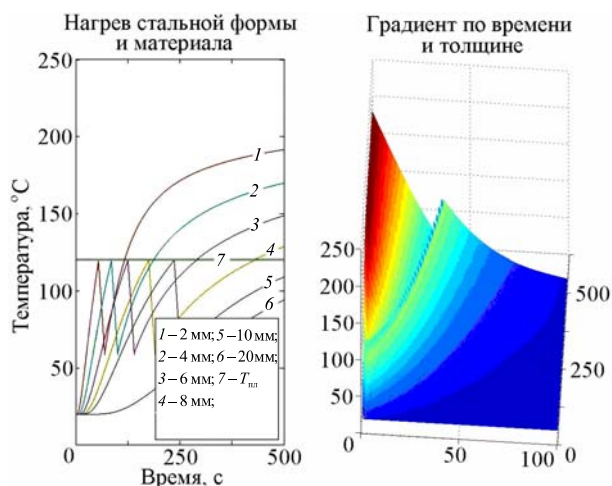


Рис. 3. Моделирование процесса теплопередачи в течение цикла модифицированного двустадийного ротационного формования при использовании дифференциального уравнения теплопроводности (алюминиевая форма)

Для определения изменения характеристик модифицированных готовых изделий по сравнению с немодифицированными из изделий были вырублены образцы стандартных размеров. В результате испытаний было выявлено, что прочность изделий, полученных при использовании композиций со стекловолокном по двустадийному процессу, выше значения прочности изделий из чистого полимера приблизительно на 15–20%. Полученное изделие со вспененной структурой при сохранении массы обладает существенно большей стенкой (на 40–50%), что также увеличивает и прочностные характеристики готового изделия (прочность при растяжении увеличивается до 10%). Изделие имеет два слоя: наружный – монолитный, корковый, и внутренний – вспененный. На микроскопическом снимке разреза стенки изделия хорошо просматривается однородность вспенивания [5].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при использовании модифицированного двустадийного ротационного формования изделий возможно улучшение прочностных характеристик изделия, что обеспечит более длительную его эксплуатацию в реальных условиях без разрушения. Такой процесс приводит к значительному экономическому эффекту и к повышению конкурентоспособности выпускаемых изделий.

Определение параметров формования таких изделий осуществлялось с использованием полученной модели формования для модифицированного двустадийного процесса ротационного формования. Вычисленные значения с незначительной корректировкой позволили осуществить формование качественных изделий. Таким образом, разработанная модель позволя-

ет рассчитывать время формования модифицированных изделий методом модифицированного двустадийного ротационного формования и описать кинетику такого процесса, что позволяет теоретически обосновывать технологические режимы формования тех или иных изделий, понимать кинетику процесса формования.

Заключение. В результате расчетов была получена зависимость, которая позволяет рассчитывать время формования изделия методом модифицированного двустадийного ротационного формования. Такой подход к расчету является достаточно точным, и, как было показано ранее, ошибка такого метода расчета составляет 3–6%. Такая точность позволяет получать результаты, которые при незначительной корректировке можно использовать для практических целей.

В результате работы были получены модифицированные изделия, свойства которых превосходят свойства изделий из немодифицированного материала. Такие изделия, обладающие улучшенными характеристиками, способны дольше использоваться в реальных условиях эксплуатации, а также обладают рядом новых характеристик, таких как легкость, стойкость к действию УФ-излучения и т. д. Кроме того, такие изделия можно изготовить при использовании меньшего количества полимерного материала, а это приводит к значительной экономии полимерного сырья и улучшает конкурентоспособность изделия.

Литература

1. Ревяко, М. М. Некоторые особенности технологии ротационного формования / М. М. Ревяко, Е. З. Хрол // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – № 15. – С. 114–116.
2. Ревяко, М. М. Характеристика этапов цикла ротационного формования / М. М. Ревяко, Е. З. Хрол // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – № 16. – С. 113–115.
3. Ревяко, М. М. Теплопередача в процессе ротационного формования / М. М. Ревяко, С. К. Протасов, Е. З. Хрол // Известия Акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2009. – № 4. – С. 79–82.
4. Shutov, F. A. Integral/Structural Polymer Foams: Technology, Properties and Applications / F. A. Shutov. – Berlin: Springer-Verlag, 1986. – P. 126.
5. Хрол, Е. З. Разработка и изготовление модифицированных изделий из полимерных материалов методом ротационного формования / Е. З. Хрол, М. М. Ревяко // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 85–89.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.067.5

Ю. Н. Хрол, ассистент (БГТУ); Н. И. Заяц, доцент (БГТУ)

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В статье дана характеристика материалов, предназначенных для выполнения функций остеозамещения. Рассмотрено строение костной ткани и обоснована необходимость соответствия химических и морфологических свойств имплантационных материалов аутогенной костной ткани. Проведен анализ структуры и типов композиционных материалов, пригодных для использования в целях эндопротезирования. Выявлена группа наиболее приемлемых для протезирования костной ткани полимерных композиционных материалов, которые представляют собой полимерную матрицу, наполненную биоактивными компонентами, наиболее предпочтительными из которых являются стекло и керамика, содержащие фосфаты кальция. Установлена возможность использования в качестве такой биоактивной составляющей стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ с содержанием, мол. %: Na_2O (0–24,5), CaO (24,5–34,0), Al_2O_3 (0–24,5), B_2O_3 (0–7), P_2O_5 (6), SiO_2 (45). Также рассмотрены особенности использования различных видов полимеров в анализируемых полимерных композитах.

The characteristic of the materials meant for acting as osteoreplacement is given in the article. The structure of a bone tissue (osseous tissue) is considered and the necessity of chemical and morphological properties of implantation materials for autogenous bone tissue adequacy is proved. Composite materials, suitable for endoprosthesis use, structure and types analysis is carried out. The most comprehensible group of polymeric composite materials for prosthetics of a bone tissue is revealed. These materials represent the polymeric matrix filled with bioactive components, the most preferable of which are glass and ceramics containing phosphates of calcium. The possibility of use of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (containing mol. %: Na_2O (0–24,5), CaO (24,5–34,0), Al_2O_3 (0–24,5), B_2O_3 (0–7), P_2O_5 (6), SiO_2 (45)) as such bioactive component is established. Features of various polymers use in analyzed polymeric composites are considered too.

Введение. Материалы, которыми пользовался человек в своей деятельности, всегда играли важную, а порой и определяющую роль. На сегодняшний день круг материалов, созданных и используемых в быту, технике и медицине чрезвычайно широк. Однако с некоторой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров и композиционных материалов [1].

Технология полимерных материалов позволяет варьировать их состав и свойства, создавая пластмассы с комплексом требуемых и специфических характеристик, не встречающихся у традиционных природных материалов. Так, изменяя вид полимера, состав, морфологию и содержание наполнителей и различных целевых добавок, получают пластики, превосходящие по прочности металлы и сплавы, обладающие теплоизолирующими, электропроводными или биосовместимыми свойствами [2]. Таким образом, достигнуты большие успехи в направлении разработки полимеров и материалов на их основе, обладающих специфическими свойствами, которые позволяют существенно расширить сферу их применения. Одной из таких особенных областей применения полимерных материалов является медицина, в которой широко применяются изготовленные из синтетических полимеров искусственные суставы, сосуды и т. п., полностью заменяющие ткани ор-

ганизма. При нагревании пластмассам можно придавать различную форму, что позволяет выпускать разнообразные изделия из них. Это обуславливает их широкое применение в современной медицине: в реконструктивно-восстановительной хирургии, травматологии, ортопедии, урологии, стоматологии, офтальмологии и др. [3]. Так, для целей костной имплантации часто используют полиметилметакрилат, полиэтилен, также описано применение политетрафторэтилена и полиамида [4]. Некоторые полимеры используются в чистом виде, но большинство из них в комбинации с другими материалами, в том числе со стеклом и керамикой.

Основная часть. Один из основоположников теории биоактивности искусственных материалов профессор Л. Л. Хенч выделил два этапа развития искусственных материалов, заменяющих поврежденные ткани и органы, и предложил классификацию таких материалов, в соответствии с которой применяемые в настоящее время материалы для эндопротезирования делятся на две группы:

- трансплантаты – материалы естественного происхождения, полученные из донорских костных и мягких тканей людей и животных;

- имплантаты – материалы искусственного происхождения, синтезированные на основе органических и неорганических природных соединений [5].

Первая группа материалов таит в себе множество проблем, связанных с получением, обработкой и хранением донорских тканей и др. Поэтому все большее применение находят искусственные материалы, такие как керамика, стекло, металлы, их сплавы, полимерные, углеродные и композиционные материалы, в случае соответствия их характеристик свойствам замещаемых тканей.

В целях имплантации широко используются материалы на основе стекла, керамики, ситаллов и различных композиционных материалов на их основе, т. к. они обладают целым рядом положительных свойств, таких как биоактивность и биосовместимость [2].

На основе одной и той же системы стекла, варьируя содержание компонентов, можно получить имплантационные материалы различных типов: биоактивные (способны стимулировать процесс образования остеогенеза и срастаться с костью), биоинертные (не оказывают вредного воздействия на организм, но и не образуют прочной связи с костной тканью) и резорбируемые (полностью растворяются в организме и, со временем, замещаются костной тканью).

С целью разработки биостекло-керамики с различной резорбируемостью нами были синтезированы и исследованы стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ с содержанием, мол. %: Na_2O (0–24,5), CaO (24,5–34,0), Al_2O_3 (0–24,5), B_2O_3 (0–7), P_2O_5 (6), SiO_2 (45), мол. %. Проведены исследования биоактивных свойств стекол, их химической устойчивости, резорбируемости, структуры, pH и безопасности. Результаты исследований показали, что предложенные материалы обладают различной растворимостью и биоактивностью, которые определяются их химическим составом. Предложенные стекла не выделяют в среду организма вредных веществ и способны стимулировать процесс образования новой костной ткани.

Но механические свойства таких материалов не соответствуют свойствам нативной костной ткани и, ввиду трудностей в формовании компактных изделий и высокой хрупкости самого стекла, могут использоваться только в гранулированном или порошкообразном виде. Однако достаточно часто требуется изготовить имплантат определенной формы или размера для длительного замещения костной ткани. Для таких целей имплантационные материалы должны быть адекватны натуральной костной ткани по своим механическим свойствам. Сравнение модулей упругости некоторых наиболее распространенных материалов, используемых для замены костной ткани (таблица), показало, что в настоящее время не существует материалов, ме-

ханические свойства которых полностью соответствуют кости. Наиболее близки по значению модуля упругости полимеры, но они не обладают биоактивными свойствами и в организме капсулируются. Стекло и керамика имеют более высокие значения модулей упругости, но обладают чрезмерной хрупкостью.

Механические свойства материалов

Материал	Модуль упругости, ГПа
Кость	10
Стекло	От 48 до 83
Титан	100
Полимеры	~ 1,2–10

Очевидно, что перспективными для таких целей являются композиционные материалы, сочетающие в себе достоинства нескольких материалов.

В связи с этим цель настоящего этапа работы – анализ литературных данных и патентный поиск по использованию композиционных материалов на основе стекла, ситаллов и керамики, которые бы сочетали биосовместимость и биоактивность стекла с механическими свойствами другого материала, а также выбор подходящих материалов для получения таких композиций.

В настоящее время для замещения костных тканей используются композиционные материалы на основе стекла и керамики двух типов:

а) полимерно-керамические (в качестве матрицы может выступать как полимер, так и неорганический компонент);

б) металло-керамические. Основой протеза может быть титан и его сплавы, никель, хром, благородные металлы. На поверхность наносится керамика (фосфаты кальция или биоактивные стекла) [5].

Особое значение при выборе типа композита имеют его механические и биологические свойства, поэтому был проведен анализ механических свойств различных композитов. Сопоставление механических свойств различных композиционных материалов (рис. 1) показало, что наиболее близкими механическими свойствами обладают композиционные материалы полимер-керамика (стекло), которые проявляют высокую биоактивность и обладают близкими к кости механическими свойствами [6, 7]. Близость механических свойств материалов имеет большое значение, т. к. разница в упругих свойствах имплантатов и окружающих тканей организма под действием механических нагрузок приводит к разрывам химических связей между ними. А это, в свою очередь, приводит к плохой приживаемости и даже отторжению.

Поэтому при разработке имплантационных композиционных материалов, как правило, ру-

ководствуются строением и составом непосредственно костной ткани, состав которой представлен 3 группами веществ: коллаген (25 мас. % – органическая составляющая костной ткани, или костный матрикс), фосфаты кальция (65 мас. % – неорганическая составляющая) и вода (10 мас. %). Кроме указанных веществ в костной ткани присутствуют в малых количествах и другие органические соединения (отличные от коллагена белки, полисахариды, липиды). Каждый из компонентов кости выполняет свою определенную функцию. Так, коллагеновые волокна придают тканям организма необходимую механическую прочность при деформациях типа растяжения и изгиба. Прочность костной ткани на сжатие обусловлена минеральной составляющей – фосфатами кальция (преимущественно в форме гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП)).

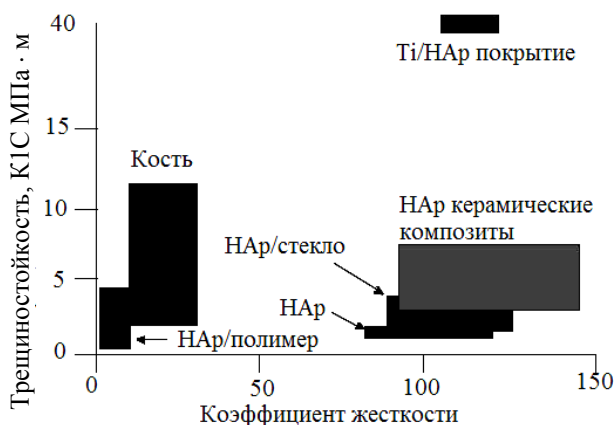


Рис. 1. Сравнение механических свойств различных биоматериалов

Такая структура костной ткани стимулирует создание специфического класса композиционных полимерных материалов, модифицированных минеральными составляющими, среди которых наиболее часто используют гидроксиапатит, а также различные виды стекла и керамики.

При изготовлении композиционных материалов для целей имплантации в качестве матрицы могут выступать как полимер, так и керамическая составляющая. При этом если речь идет о втором типе композита, то в поры керамического материала вводят мономеры различных полимерных материалов под вакуумом и затем инициируют полимеризацию в порах материала [8].

При приготовлении композиционного материала первого типа добавки керамики или стекла вводят в виде волокон или порошка в количестве 1–30% [1, 3].

Однако помимо таких матричных композитов могут изготавливаться и трехмерные (объемные) композиционные материалы. Примером

такого трехмерного полимерно-керамического композита является гидроксиапатитовое покрытие на полимерных волокнах, которое представлено на рис. 2 [3].

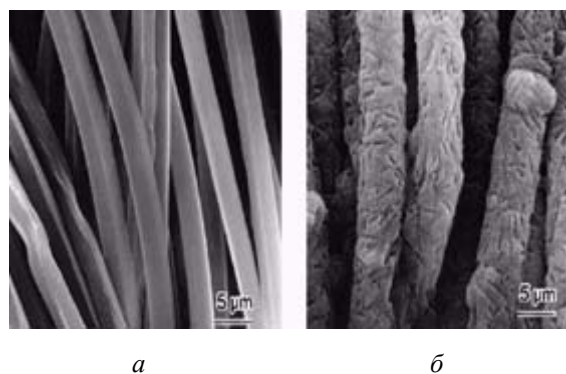


Рис. 2. Покрытие из гидроксиапатита на полимерных волокнах
а – полимерные волокна; б – покрытие из ГАП на полимерных волокнах

При выборе полимера для создания композиционного материала руководствуются целями имплантации, и в этой связи следует выделить две группы применяемых полимерных материалов, отличающихся своим поведением в организме человека:

1) биоассимилирующие полимеры – используют для временного обеспечения функционирования органа на период регенерации тканей. Они должны обладать способностью растворяться или деструктироваться под влиянием жидких сред с образованием нетоксичных продуктов, ассимилируемых тканями, с последующим выведением их из организма. Скорость превращения твердых биоассимилируемых полимеров в жидкие продукты под влиянием биологической среды должна соответствовать скорости регенерации тканей организма и составлять от нескольких недель при протезировании мягких тканей до нескольких месяцев при протезировании костных тканей. Примерами таких полимеров являются бутираты (гидроксибутират), каррагинаны и др.;

2) биоинертные полимеры, которые предназначены для длительного обеспечения функционирования органов и тканей. Такие полимеры должны обладать высокой устойчивостью к воздействию сред организма, не изменять своих первоначальных характеристик при многократных деформациях, допускать тепловую, радиационную и химическую стерилизующую обработку.

В таких целях используют полиолефины (полиэтилен, полипропилен); акрилаты (полиметилметакрилат); полиамиды; полиуретаны;

поликарбонаты; полистирол; галогенсодержащие полимеры (поливинилхлорид, фторопласт, политетрафторэтилен) и др. Каждый из вышеперечисленных видов полимеров обладает теми или иными преимуществами и недостатками и используется в определенных областях медицины.

Так, материалы на основе полиэтилена отличаются высокой прочностью и незначительной тенденцией к усадке, а также легко обрабатываются, поэтому полиэтиленовые композиционные материалы (например, полиэтилен-ГАП) используются для изготовления ортопедических протезов и т. д.

Полипропиленовые композиты, вследствие высокой прочности полипропилена, используются в тех случаях, когда имплантат должен выдерживать интенсивные нагрузки.

Преимущество использования фторопласта-4 (политетрафторэтилена, ПТФЭ) в полимерной композиции, предназначенной для целей имплантации, состоит в том, что ПТФЭ обладает высокой химической стойкостью к действию сильных кислот и щелочей, окислителей, растворителей и характеризуется малым коэффициентом трения. Однако возможно выделение фтора в организм человека, что ограничивает его применение.

Также описано применение полиамидных композиций для остеозамещения [9]. Наличие полиамида придает полимерному композиционному материалу износостойкость, прочность, снижает коэффициент трения и придает композиции стойкость к ударным нагрузкам. Алифатические полиамиды, к которым относится наиболее распространенный в медицине полиамид-12, характеризуются также высоким сопротивлением к истиранию и значительной химической прочностью, но являются дорогостоящими и требуют более высоких температур при переработке [10].

Все же наибольший интерес для медицины костного эндопротезирования представляют различные акрилаты, среди которых наибольшее применение получил полиметилметакрилат (ПММА). Выбор этого полимера обусловлен тем, что при длительном пребывании в организме он не изменяется и не вызывает дистрофических изменений тканей и, кроме того, не препятствует росту костных тканей. Также достоинством ПММА является его высокая стойкость к старению под действием химических сред, что снижает риск развития нежелательных осложнений при использовании такого имплантата.

Однако, являясь инородным материалом, ПММА, как и другие полимеры, не способен срастаться с костной тканью и покрывается соединительно-тканной капсулой [11], что обу-

словливает необходимость введения биоактивной составляющей в состав полимера.

Таким образом, перспективной представляется разработка композиционного материала, в котором матрицей является ПММА, а биоактивную функцию выполняет стекло или керамика. Результаты собственных исследований показали, что в таких целях можно использовать разработанное нами биостекло, содержащее Na_2O (15), CaO (34,0), P_2O_5 (6), SiO_2 (45), мол. %, обладающее высокой степенью резорбируемости и достаточными биоактивными свойствами.

Заключение. С развитием технологий медицина сделала большой шаг вперед в области разработки искусственных заменителей тканей и органов. При этом, как правило, руководствуются принципами разработки таких материалов, характеристики которых наиболее приближены к свойствам натуральных тканей. В медицине костного протезирования такую задачу стараются решить с помощью разработки композитов, сочетающих в себе достоинства нескольких имплантационных материалов и позволяющих получить имплантат с заданным комплексом свойств.

Стоит подчеркнуть, что наиболее перспективными из них являются полимерные композиты, модифицированные неорганическими биоактивными добавками. Однако, несмотря на достигнутые результаты в этом направлении, каждый из предложенных материалов обладает определенными недостатками, что свидетельствует о необходимости продолжения работ в этом направлении.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
3. Материалы для современной медицины: учеб. пособие / В. Н. Канюков [и др.]. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 113 с.
4. Полимеры медицинского назначения / А. Кадзухико [и др.]; под ред. С. Манабу. – М.: Медицина, 1981. – 248 с.
5. Hench, L. L. Biomaterials: A Forecast for the Future / L. L. Hench // Biomaterials. – 1998. – Vol. 19. – P. 1419–1423.
6. Vogel, W. Perspective of the Development of Bioactive Glass-Ceramics for Biomedical Applications / W. Vogel // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. Vol. 73. – № 1–3. – P. 593–597.

7. Путляев, В. И. Современные биокерамические материалы / В. И. Путляев // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 44–50.

8. Nowe kompozyty ceramika-polimer o podstawie z ceramicznego porowatego z tlenku glinu / M. Szafran [et. al.] // Politechnika Warszawska / Kompozyty. – 2003. – Vol. 3. – № 8. – P. 337–342.

9. Практикум по химии и физике полимеров / В. Ф. Куренков [и др.]; под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 250 с.

10. Fibre-reinforced composite implant: in vitro mechanical interlocking with bone model material and residual monomer analysis / R. H. Mattila [et. al.] // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – № 13. – P. 4321–4326.

11. Варес, Э. А. Реакция соединительной ткани на полиметилметакрилат и реакция тканей амфодонта на имплантацию искусственных зубов: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.21 / Э. А. Варес; 1-й Моск. ордена Ленина мед. ин-т. – Москва, 1955. – 13 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.7-036.742:678.019.391

Л. А. Ленартович, аспирант (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); В. В. Яценко, доцент (БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ

В публикации основное внимание уделено исследованию устойчивости полимерных композиционных материалов к воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха. Изучены изменения деформационно-прочностных свойств наполненных композиций ПЭ, подверженных длительному воздействию повышенной температуры. В данной работе были использованы дисперсные наполнители неорганической природы: омиакарб и тальк, которые обладают хорошей совместимостью с полимерами. В статье описана эффективность действия Irganox 1010 и Sandostab P-EPQ в композициях, содержащих различные наполнители.

The publication focuses on 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 impact of high temperature. In this work were used dispersible fillers of inorganic nature – omyacarb and talc, which have a good compatibility with polymers. The article shows the effectiveness of the action Irganox 1010 and Sandostab P-EPQ in compositions with different fillers.

Введение. В настоящее время во всех отраслях промышленности находят широкое применение полимерные композиционные материалы, сочетающие ценные свойства нескольких компонентов [1]. При переработке, хранении и эксплуатации наполненные полимерные материалы подвергаются старению, значительно изменяя свои свойства. Поэтому огромное значение имеет проблема стабилизации структуры и свойств полимеров [2].

Процессы старения инициируются различными внешними факторами (тепло, механические нагрузки, окислители, различные виды излучений), действующими во многих случаях одновременно, а также развиваются в результате релаксационных процессов, приводящих к перестройке надмолекулярной структуры полимера. Химические превращения в полимерах при переработке их в изделия в условиях повышенных температур происходят в основном за счет процессов термоокислительной и механохимической деструкции, а при хранении и эксплуатации изделий – за счет действия окислителей, агрессивных сред, ионизирующих излучений [3].

Возможны разные направления стабилизирующего воздействия: замедление реакций деструкции, нейтрализация агрессивных продуктов разложения, направленное влияние на механизм деструкции с целью уменьшения выхода нежелательных продуктов. Принципиально стабилизацию полимеров можно осуществить двумя способами: введением специальных добавок – стабилизаторов и модификацией физическими и химическими методами. Наиболее распространена стабилизация путем введения стабилизаторов, небольшое количество которых тормозит деструкцию полимера [4].

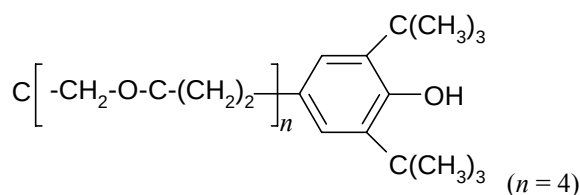
Вопросы стабилизации наполненных полимеров изучены недостаточно. В литературе в основном описывается влияние небольших количеств

наполнителей на процессы окисления полимеров [5]. Недостаточно информации содержится по вопросам совместного действия наполнителей и стабилизаторов в процессах старения полимеров. Важным направлением является изучение эффективности действия стабилизаторов различной химической природы в наполненном и ненаполненном полимере, изучение возможности синергетического действия стабилизатора и наполнителя, приводящего к замедлению процессов старения композиционных материалов по сравнению с чистым полимером. Также представляет интерес эффективность действия стабилизаторов одного класса в композициях, содержащих различные по своей природе наполнители.

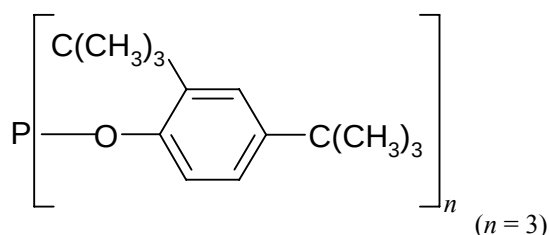
Основная часть. Целью данной работы являлось изучение эффективности действия стабилизаторов различных классов в наполненных композициях ПЭ. Объектами исследования выступали композиции, содержащие наполнители омиакарб и тальк. Омиакарб – карбонат кальция, полученный из мелкодисперсного мрамора высокого природного качества, в низкоабразивной форме (микронизированной) – эффективная замена аморфному мелу, в том числе по увеличенной белизне, свето- и атмосферостойкости, пониженной потребности в связующем, улучшенным прочностным параметрам [6].

Тальк благодаря пластинчатой форме придает повышенную жесткость по сравнению с мелом, повышает стойкость к ударным нагрузкам, низкая твердость снижает абразивный износ.

В работе использованы следующие промышленные стабилизаторы Irganox 1010 и Sandostab P-EPQ. Irganox 1010 – стабилизатор фенольного типа (Ciba), наиболее эффективный стабилизатор при ускоренном термостарении пленок в термошкафу [7].



Sandostab P-EPQ – фосфорсодержащий стабилизатор – взаимодействует с гидроперекисями, образуя малоактивные радикалы. Эффективен в полиолефинах [8].



Смешение полимера с наполнителями осуществлялось методом вальцевания в соответствии с [9]. 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.

Для прогноза совместимости стабилизатора с полиэтиленом использовался параметр растворимости Гильдебранда δ [10]. Показателем совместимости полимера и стабилизатора, согласно расчетам, является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает неравенство: $(\delta_p - \delta_n) \leq 8 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$. В таблице представлены результаты расчета параметра растворимости.

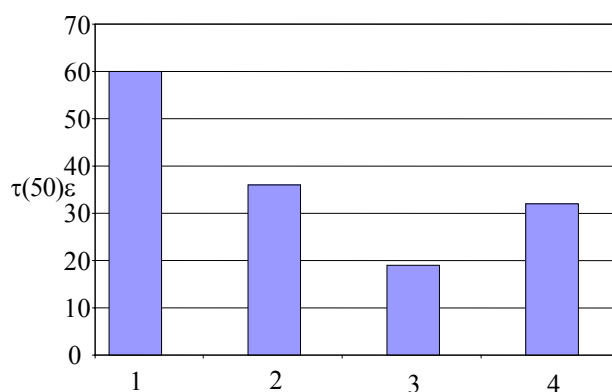
Значения параметра растворимости Гильдебранда

Вещество	$\delta, (\text{Дж/см}^3)^{1/2}$
ПЭ	16,2
Irganox 1010	18,9
Sandostab P-EPQ	18,2

Таким образом, можно предположить хорошую совместимость используемого стабилизатора с полимером.

Для количественной оценки интенсивности теплового старения композиций было выбрано время до 50%-ной потери относительного удлинения при разрыве. На рис. 1 представлены результаты, полученные для композиций ПЭ, содержащих омиакарб. Из рис. видно, что интен-

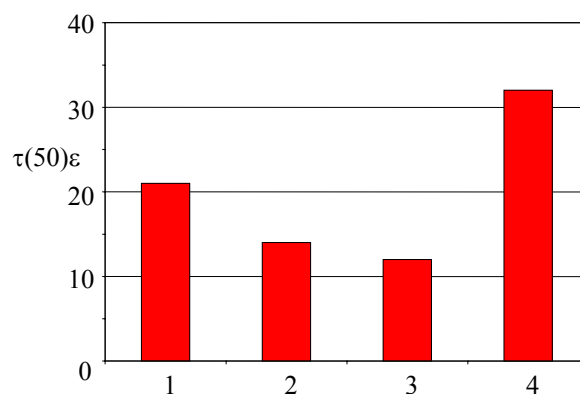
сивность старения наполненных композиций возрастает с увеличением содержания наполнителя. При содержании наполнителя 10 мас. % 50%-ная потеря относительного удлинения происходит после 60 ч старения в термокафу, при увеличении содержания наполнителя до 30 мас. % время 50%-ной потери свойств сокращается до 19 ч. При содержании наполнителя в количестве 10 мас. % наблюдается видимый стабилизирующий эффект, т. к. старение ненаполненного ПЭ происходит более интенсивно.



1 – ПЭ + омиакарб 10%; 2 – ПЭ + ом. 20%; 3 – ПЭ + ом. 30%; 4 – ПЭ

Рис. 1. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих омиакарб, после старения при температуре 90°C

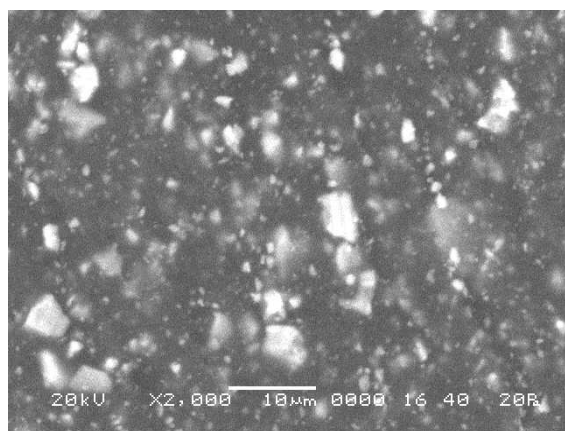
На рис. 2 представлены результаты по определению изменения относительного удлинения при разрыве в результате теплового старения для композиций ПЭ, содержащих тальк. Из рис. 2 видно, что старение тальконаполненных композиций происходит более интенсивно, чем ненаполненного ПЭ и композиций, содержащих омиакарб. При введении 10 мас. % талька время 50%-ной потери свойств составляет 21 ч, т. е. практически в три раза меньше, чем для композиций, содержащих омиакарб.



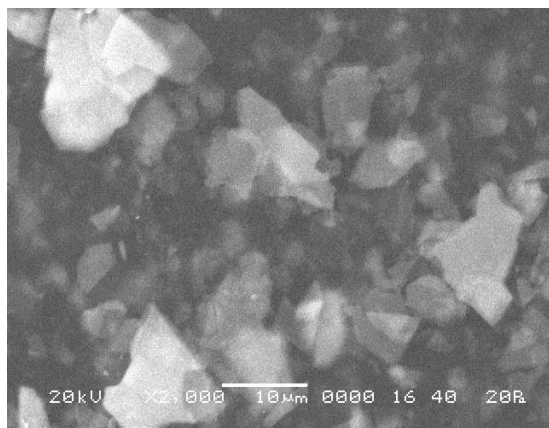
1 – ПЭ + тальк 10%; 2 – ПЭ + т. 20%; 3 – ПЭ + т. 30%; 4 – ПЭ

Рис. 2. Изменение деформационно-прочностных характеристик композиций ПЭ, содержащих тальк, после старения при температуре 90°C

На рис. 3 представлены микрофотографии исследуемых композиций, на которых отчетливо видно распределение частиц наполнителей в полимере, а также их размер.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии ПЭ, содержащего наполнители: а – омиакарб; б – тальк

Из рис. видно, что частицы талька имеют неправильную форму, размер частиц в несколько раз превышает частицы омиакарба.

Возможно различное действие наполнителей в процессе теплового старения объясняется их влиянием на формирование надмолекулярных структур полиэтилена. Омиакарб, как наиболее мелкодисперсный наполнитель, способствует созданию однородных мелкосферолитных структур. Мелкосферолитная структура наиболее устойчива к термостарению, т. к. ее деструкция происходит в основном вследствие постепенной аморфизации, а не растрескивания сферолитов. Крупносферолитные образования способствуют появлению в материале локальных перенапряжений, приводящих к интенсивному развитию микротрещин, которое активируется окислением полимера.

На рис. 4 представлены полученные результаты для наполненных композиций (наполни-

тель – омиакарб), содержащих стабилизаторы Sandostab P-EPQ и Irganox 1010.

Из рис. видно, что при содержании наполнителя 10 мас. % и 20 мас. % введение стабилизаторов приводит к значительному повышению термоокислительной стойкости композиций. Для композиций, содержащих Irganox 1010, 50%-ная потеря свойств происходит через более длительное время, чем для Sandostab P-EPQ, однако в композициях, содержащих 30 мас. % наполнителя, стабилизирующий эффект выражен слабо. Стабилизатор Sandostab P-EPQ эффективно действует при содержании наполнителя 10, 20 и 30 мас. %. Таким образом, Sandostab P-EPQ может быть использован для стабилизации свойств композиций, содержащих большое количество наполнителя.

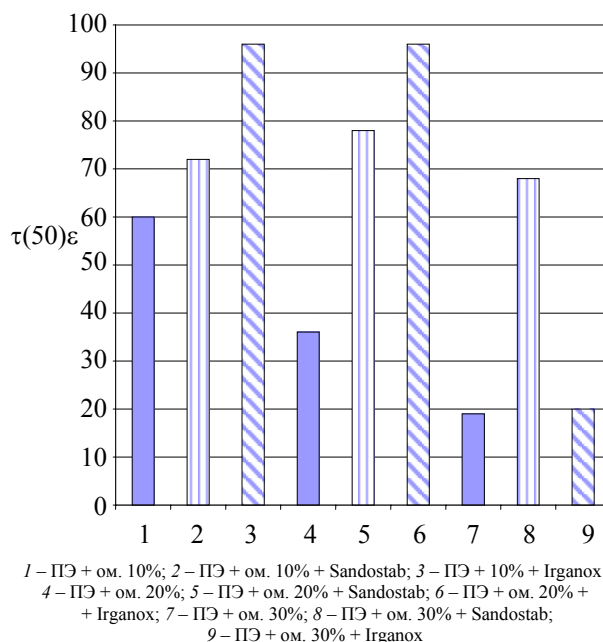


Рис. 4. Время до 50%-ной потери относительного удлинения композиций, содержащих омиакарб

На рис. 5 представлены результаты по определению времени до 50%-ной потери относительного удлинения композиций, содержащих тальк. Из полученных данных видно, что введение стабилизаторов приводит к значительному повышению устойчивости наполненных композиций к старению. Irganox 1010 оказывает стабилизирующий эффект при содержании наполнителя 10 и 20 мас. %. При содержании наполнителя 30 мас. % введение Irganox 1010 не приводит к сохранению деформационных свойств. Sandostab оказывает выраженное стабилизирующее действие при содержании наполнителя 10, 20 и 30 мас. %. При содержании наполнителя 10 мас. % введение стабилизаторов приводит к повышению термоокислительной стойкости в 5,2 (Irganox 1010) и 6 (Sandostab P-EPQ) раз. При

содержании наполнителя 30 мас. % стабилизирующее действие оказывает Sandostab P-EPQ, увеличивая время 50%-ной потери относительного удлинения с 12 до 35 ч.

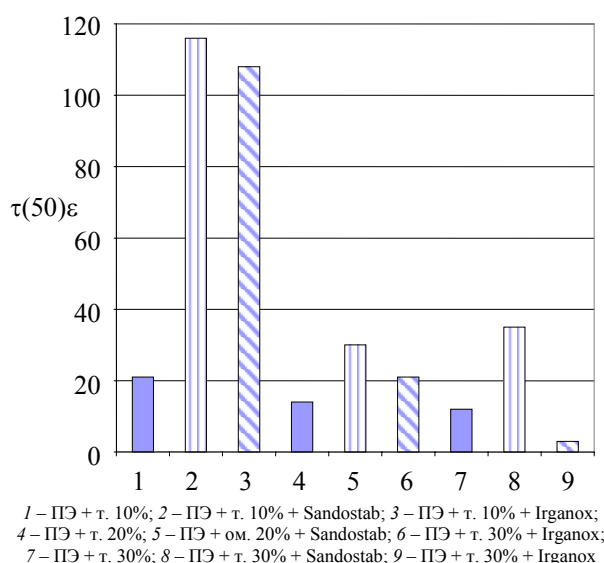


Рис. 5. Время до 50%-ной потери относительного удлинения композиций, содержащих тальк

Возможно, тот факт, что фосфорсодержащий стабилизатор оказывает более выраженное стабилизирующее действие при повышенном содержании наполнителя связан со способностью фосфорсодержащих соединений выступать в качестве модификаторов, уменьшая отслаивание наполнителя при большой его концентрации, способствуя лучшему взаимодействию матрицы и наполнителя.

Заключение. В работе было изучено влияние введения наполнителей в полимер на стойкость к воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха. Исследования показали, что композиции, содержащие омиакарб, более устойчивы к воздействию температуры. Введение в полимер наполнителя в количестве 10 мас. % приводит к выраженному стабилизирующему эффекту. Введение стабилизаторов в композиции, содержащие омиакарб в количестве 10 и 20 мас. %, показало эффективность использования Irganox 1010. При увеличении содержания омиакарба до 30 мас. % и в композициях, содержащих тальк, более эф-

фективно проявляет себя фосфорсодержащий Sandostab P-EPQ.

Таким образом, необходимо учитывать влияние природы наполнителя, его количества, структуры поверхности, размера частиц, возможности взаимодействия наполнителя и стабилизатора при разработке наполненных стабилизированных композиций.

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. Структура и свойства композиций на основе полиэтилена, наполненных каолином / И. М. Абрамова [и др.] // Пластические массы. – 1987. – № 6. – С. 17–19.
3. Основы технологии переработки пластмасс: учеб. для вузов / С. В. Власов [и др.]. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
4. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
5. Соломко, В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В. П. Соломко. – К.: Наук. думка, 1980. – 264 с.
6. Быков, Е. А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е. А. Быков, В. В. Дегтярев // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 32–36.
7. Промышленные стабилизаторы для пластических масс на основе 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты / Ф. М. Егидис [и др.] // Пластические массы. – 1992. – № 2. – С. 30–37.
8. Шаов, А. Х. Органические производные пятивалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов / А. Х. Шаов, Э. Х. Кодзокова // Пластические массы. – 2005. – № 3. – С. 33–39.
9. Наполненные стабилизированные композиции полиолефинов / Л. А. Попова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 71–74.
10. Аскадский, А. А. Компьютерное моделирование полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.742.23

А. Ф. Петрушеня, магистрант (БГТУ); В. В. Яценко, доцент (БГТУ);
М. П. Бей, мл. науч. сотрудник (Институт химии новых материалов НАН Беларуси);
А. П. Ювченко, зам. директора (Институт химии новых материалов НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВТОРИЧНЫМИ ТЕРПЕНОИДНЫМИ ПРОДУКТАМИ

В статье рассмотрены основные способы изменения свойств полимерных материалов методами химической и физической модификации. Проведен анализ образцов термопластичной модифицированной пленки, полученной вальцеванием и последующим прессованием. В качестве модификаторов были применены вторичные терпеноидные продукты. Анализ образцов производили по прочностным показателям пленки, а также сравнивали их способность повышать адгезионную прочность исходного полиэтилена к древесине. В качестве древесного материала использовали березовый шпон. На основании полученных результатов была выбрана модифицирующая добавка, проявляющая наилучшие модифицирующие свойства. Была определена оптимальная концентрация выбранной модифицирующей добавки.

The basic methods of change of properties of polymeric materials by methods of chemical and physical modification are given in the article. The analysis of samples of the thermoplastic modified film obtained by rolling and the subsequent pressing is carried out. As modifiers have been applied secondary terpenoids products. The analysis of samples made on strength properties to film indicators, and also compared their ability to raise adhesive strength of initial polyethylene to wood. As a wood material used a birch interline interval. On the basis of the obtained results the modifying additive showing the best modifying properties has been chosen. Optimum concentration of the chosen modifying additive has been defined.

Введение. Расширение областей применения и назначения полиолефинов, а также композиций на их основе является важной задачей современной промышленности.

Номенклатура производимых промышленностью полимеров малочисленна, а потребности общества огромны. Поэтому основной задачей высокомолекулярной химии является создание полимерных материалов с широким спектром химических и физико-механических свойств. Среди методов изменения свойств базовых полимеров важнейшим является модификация полимеров.

Под модификацией полимеров понимают целенаправленное изменение их свойств путем проведения химических реакций по функциональным группам, имеющимся в составе полимера, или изменением его надмолекулярной структуры. Такое определение ограничивает модификацию полимеров процессами изменения строения макромолекул и их фазового состояния в полимерном блоке. Вторая составляющая определения крайне важна, т. к. физическая неоднородность высокомолекулярных соединений влияет на их свойства.

Из данного определения логически вытекает подразделение модификации полимеров на химическую и структурную [1].

Химическая модификация полимеров заключается в направленном изменении свойств полимера путем проведения взаимодействий макромолекул полимера с низко- или высокомолекулярными веществами-модификаторами. Как правило, имеется в виду модификация уже

синтезированных макромолекул. Причем здесь выделяют три приема модификации:

1. Взаимодействие функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами, не являющимися в данных условиях мономерами.

2. Взаимодействие функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами – мономерами, образующими новые цепи, которые приводят к получению разветвленных или сетчатых структур.

3. Взаимодействие макромолекул полимера с полимером другого строения.

В отдельную группу химической модификации полимеров выделяют модификацию в процессе синтеза полимера. Суть такой модификации заключается во введении на стадии синтеза в мономерную смесь небольшого количества мономера-модификатора, который может:

– придавать новые свойства, отсутствующие или слабо развитые у модифицируемого полимера, существенно не изменяя исходные свойства полимера;

– придавать химически инертному полимеру способность взаимодействовать по функциональным группам звеньев мономера-модификатора [2].

Химическая модификация полимера на стадии синтеза называется сополимеризацией.

Структурная (физическая) модификация полимеров – это направленное изменение физико-механических свойств полимеров путем модификации их надмолекулярной структуры под воздействием физических факторов. При

физической модификации полимеров химическое строение макромолекул не изменяется.

Пути осуществления структурной модификации можно выделить следующие:

1. Внешнее механическое воздействие на полимер. Этот способ физической модификации полимеров получил распространение при переработке термопластов. Модификация заключается в одно- или двухосном ориентировании полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, с последующим «замораживанием» образовавшейся новой физической структуры путем резкого уменьшения молекулярной подвижности охлаждением материала.

2. Изменение температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава. В расплаве полимера макромолекулы находятся в состоянии максимальной молекулярной подвижности. С понижением температуры молекулярная подвижность уменьшается, пока в стеклообразном состоянии не останется лишь колебательное движение атомов и групп атомов в застывшей полимерной структуре. Но морфология застывшей структуры во многом определяется режимом застывания. С изменением температуры изменяется равновесная конформация макромолекул. Конечный эффект зависит от того, успеют ли макромолекулы принять новое равновесное состояние или будут заморожены в предыдущем, энергетически не выгодном для новых условий состоянии.

3. Изменение природы растворителя и режима его удаления при изготовлении пленок, покрытий, волокон из растворов полимеров. Растворитель является пластификатором; поэтому при температурах ниже температуры стеклования растворитель обеспечивает максимальную молекулярную подвижность полимера. По мере испарения происходит примерно то же, что и при охлаждении расплава полимера, поэтому скорость испарения растворителя оказывает непосредственное влияние на физическую структуру образующегося полимерного изделия. Кроме того, режим испарения может влиять на макроструктуру пленки или покрытия: пористость, качество поверхности.

4. Введение в полимер специальных веществ, влияющих на кинетику и морфологию надмолекулярных образований. Как известно, кристаллизация начинается на дефектных участках структуры, так называемых центрах кристаллизации. Логичным представляется управлять процессом кристаллизации, вводя в систему искусственные зародышеобразователи. Обычно ими являются высокодисперсные частицы (органические или неорганические), инертные по отношению к полимеру и нерастворимые в его расплаве или растворе. Зародышеобразователи

вводятся в небольших количествах (до нескольких процентов) и обеспечивают структурообразование на границе частица – полимер. Применение искусственных зародышеобразователей обеспечивает ускоренное образование надмолекулярной структуры, повышение ее однородности и стабильности. Как правило, сферолитов становится больше, но их размер уменьшается.

Физико-химическая модификация может быть выделена как отдельный вид модификации, при котором физическое воздействие на полимер влечет изменение химического строения макромолекул. При этом, как правило, меняется и физическая структура полимера, что проявляется в перестроении надмолекулярных образований [2].

Основная часть. Целью нашей работы является получение композиционного материала на основе древесного шпона и термопластичного связующего. В качестве связующего был выбран полиэтилен, широко распространенный, не токсичный и доступный на отечественном рынке. Полиэтилен – химически инертный материал по причине отсутствия полярных функциональных группировок в составе макромолекул. Активизировать полиэтилен возможно введением в материал соединений с активными функциональными группами. Характер взаимодействия добавок с полиэтиленом может быть химическим, при котором образуются связи между молекулами добавки и макромолекулами полиэтилена, или физическим, при котором образуется механическая смесь. Тип взаимодействия определяет свойства полученной композиции. Можно предположить, что активность модифицирующей добавки определяется ее химической формулой, количеством и типом функциональных групп.

В данной работе в качестве модификаторов использовались вторичные терпеноидные продукты (аллиловый эфир малеопимаровой кислоты (I), *n*-гексилимид (II), *n*-октилмид (III) малеопимаровой кислоты, аддукт канифоли и итаконовой кислоты (IV)), структурные формулы которых представлены на рис. 1.

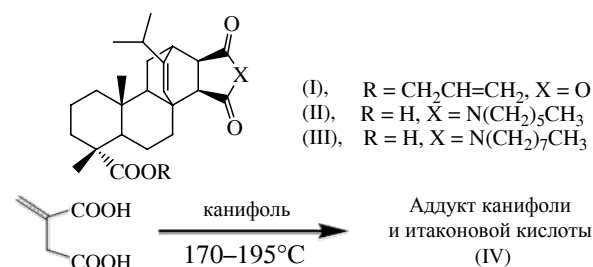


Рис. 1. Структурные формулы модифицирующих добавок

Используемые продукты имеют в своем составе двойные связи, а также полярные карбоксильные группы.

Оценка эффективности добавок проводилась по изучению прочности при растяжении, адгезионной прочности модифицированного полиэтилена к древесине. Древесный шпон был выбран на том основании, что основные компоненты древесины – целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы – имеют в своем составе большое количество карбоксильных и других функциональных групп, содержащихся в производных коричневого спирта (рис. 2), который, в свою очередь, является основой скелета основных компонентов древесины. Исходя из этого, следует предположить, что адгезионная прочность должна увеличиваться в результате присутствия в композиции полиэтилена модифицирующих добавок.

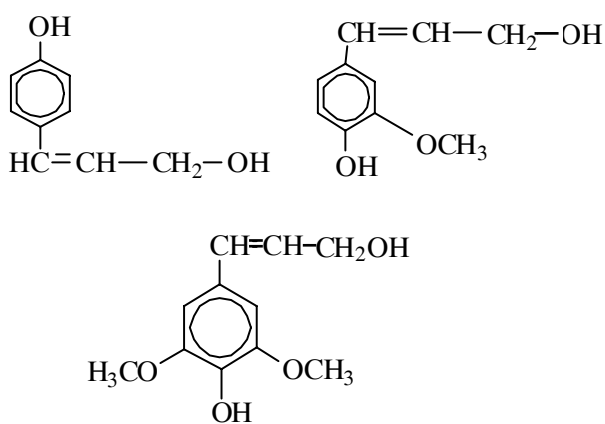


Рис. 2. Производные коричневого спирта

Известно [3], что эффективность взаимодействия полиэтилена с другими веществами увеличивается при генерировании в массе ПЭ свободных макрорадикалов. Это достигается взаимодействием полиэтилена с органическим пероксидом. В работе исследовались композиции, содержащие пероксид дикумила (ПДК) индивидуально, а также вышеуказанные добавки в смеси с пероксидом дикумила. Данный пероксид был выбран исходя из его температуры разложения, которая близка к температуре переработки полимера. ПДК вводился в количествах 0,3%, 0,5%, 0,7%, 1% и 2 мас. %. Количество модифицирующих добавок составляло 1% и 2 мас. %.

Пленки полиэтилена для испытаний получали прессованием предварительно отвальцеванных образцов из полиэтилена высокого давления, с добавлением добавок и ПДК в заданном процентном соотношении, в подобранном технологическом режиме, обеспечивающим скорость разложения ПДК, равномерное распределение добавки в объеме расплава полимера, отсутствие вздутий и пузырей на полученной пленке.

Прочность при растяжении модифицированных полиэтиленовых пленок представлена на рис. 3.

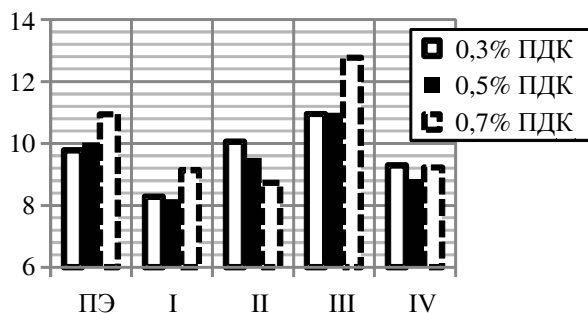


Рис. 3. Прочность при растяжении полиэтиленовых пленок, содержащих модифицирующие добавки I–IV, содержание ПДК – 0,3, 0,5, 0,7%

Из экспериментальных данных следует, что введение в полиэтилен ПДК увеличивает прочность при растяжении. Тенденция увеличения прочности просматривается в диапазоне введения ПДК от 0,3 до 2%. При содержании ПДК 2% прочность при растяжении 13,8 МПа. Увеличение прочности можно объяснить увеличением степени сшивки.

Определялась степень сшивания полиэтилена, содержащего ПДК, кипячением пленочных образцов в *n*-ксилоле. Установлено, что степень сшивания образцов, содержащих 0,3% ПДК, составляет 9,0%; 0,5% ПДК – 20,0%; 0,7% ПДК – 34,0%; 1% ПДК – 56,8%; содержание 2% ПДК соответствует степени сшивания 83,4%.

Для активации процесса взаимодействия полиэтилена с вторичными терпеноидными продуктами было принято содержание ПДК не более 0,7%, т. к. степень сшивки полиэтилена в этом случае позволяет сохранять его технологические свойства.

На рис. 3 представлена зависимость прочности при растяжении полиэтиленовых пленок, содержащих модифицирующие добавки I–IV, в количестве 1%, содержание ПДК – 0,3, 0,5, 0,7%.

Как следует из рисунка, исследуемые добавки оказывают различное влияние на прочность полиэтиленовой композиции. Наибольшее увеличение прочности наблюдается при введении добавки III с ПДК. Эффект усиления проявляется при всех концентрациях добавки. При содержании ПДК 0,7% и 1% модифицирующей добавки прочность при растяжении увеличивается на 18%.

Падение прочности при растяжении композиций, содержащих добавки I, II, IV, не превышает 20%.

Для определения оптимальной концентрации модифицирующей добавки и ПДК исследования проводили на образцах полиэтилена с различным содержанием этих компонентов. Результаты определения предела прочности при растяжении для образцов с добавкой III представлены на рис. 4.

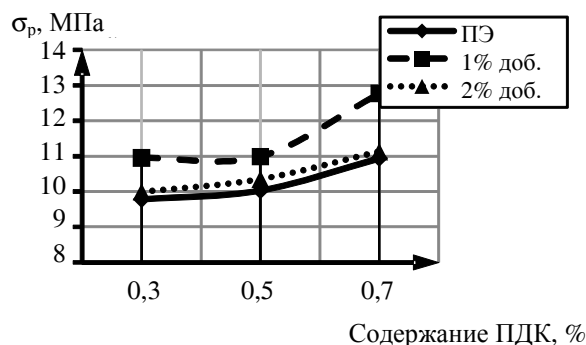


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении от концентрации модифицирующей добавки (III) и от концентрации ПДК

Из полученных данных видно, что введение в полиэтилен ПДК приводит к повышению прочностных свойств, а оптимальной концентрацией для модифицирующей добавки (III) является концентрация, равная 1%.

Адгезионная прочность полиэтиленовых композиций определялась методом определения прочности при сдвиге по ГОСТ 14759-69. Сущность метода заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой [4]. Образцы изготавливались методом прессования листовых заготовок типа шпон – пленка – шпон.

На рис. 5 представлены результаты испытаний адгезионной прочности полиэтиленовых композиций с исследуемыми добавками.

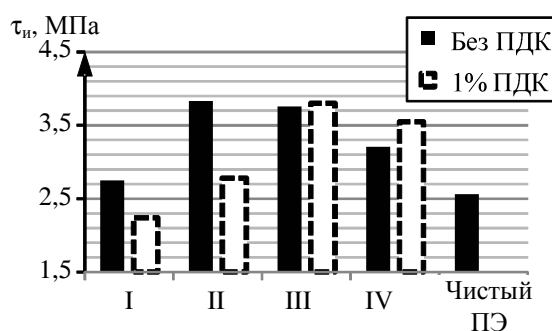


Рис. 5. Качественная зависимость предела прочности при сдвиге от типа модифицирующей добавки (1%) и наличия ПДК

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что адгезионное взаимодействие полиэтиленовых композиций и древесины существенно зависит от типа введенной добавки. Оказалось, что эффективность добавки I, имеющей неопредельный характер (наличие двойной связи $C=C$), зависит от присутствия ПДК. Снижение адгезионной прочности и прочности при растяжении этой полиэтиленовой композиции позволяет предположить, что термостойкость

модифицирующей добавки с неопредельным характером сравнима с термостойкостью применяемого пероксида, и их совместное введение в условиях переработки приводит к взаимодействию и взаимной рекомбинации. Полиэтиленовые композиции с добавками II, III и IV увеличивают адгезионную прочность. Кроме того, модифицирующая добавка II увеличивает адгезионную прочность в композициях без ПДК, а добавка III приводит к увеличению адгезионной прочности в композициях как с ПДК, так и без него.

Заключение. При изучении прочностных и адгезионных свойств установлено, что введение модифицирующих добавок позволяет регулировать прочностные характеристики полиэтилена в широких пределах. Добавки I, II и IV не приводят к увеличению прочности образцов ПЭВД. Введение добавки III увеличивает прочность ПЭВД.

Установлено, что наибольшей активирующей способностью обладают модифицирующие добавки *n*-гексилимида (II) и *n*-октилимида (III) малеопимаровой кислоты. Введение этих добавок приводит к заметному увеличению адгезионной способности полиэтилена. Это объясняется тем, что активированные пероксидом макромолекулы полиэтилена взаимодействуют с двойными связями молекул добавки, а присутствующие в молекулах добавки полярные группировки могут взаимодействовать с полярными группами компонентов древесины, приводя к заметному увеличению адгезионной способности полиэтилена. Кроме того, введение в композицию модифицирующей добавки III в количестве 1% совместно с пероксидом дикумила в количестве 0,7% приводит к увеличению как прочности при растяжении (до 30% чистого ПЭВД), так и адгезионной прочности (до 48% значения чистого ПЭВД).

Полученная композиция может быть использована при получении композиционных материалов на основе древесины и термопластичного связующего.

Литература

1. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
2. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под. ред. В. А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – 1030 с. – 2 т.
3. Ревяко, М. М. Исследование и разработка технологии композиционных древесных пластиков на основе полиэтилена: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. М. Ревяко. – Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1972. – 26 с.
4. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге: ГОСТ 14759-69. – Введ. 01.01.70. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 13 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.675'126

М. А. Кляхина, магистрант (БГТУ); М. М. Ревяко, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПАУНДИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ТРУДНОГОРЮЧЕГО СТЕКЛОПОЛНЕННОГО ПОЛИАМИДА-6

Статья посвящена проблемам переработки бромсодержащих антипиренов при получении трудно воспламеняемых стеклонаполненных композиций на основе полиамида-6. Основные проблемы – преждевременное разложение декабромдифенилоксида в экструдере и последующая деструкция полимера – рассмотрены при двухстадийном и одностадийном способе получения. Исследовано влияние технологии получения материалов на поведение при горении полимера и его основные физико-механические свойства, а также на распределение армирующих компонентов в полимерной матрице.

Article is devoted processing problems of bromine-based flame-retardants at production of flame-retarded glass fiber reinforced compositions on the basis of polyamide-6. The basic problems: premature decomposition of decabromodiphenyloxiide in the extruder and the subsequent polymer degradation, – are considered at a two-stage and one-stage way of production. Influence of technology of reception of materials on burning behavior of polymer and its basic physical-mechanical properties, and also on distribution of reinforcing components in the polymeric matrix is investigated.

Введение. С каждым годом возрастает использование огнезащищенных полиамидов для изготовления деталей и изделий в автомобильной и электротехнической промышленности.

Горение полимеров представляет собой сложную совокупность многостадийных физико-химических превращений, происходящих в конденсированной и газообразной фазах, а также на поверхности их раздела. Приводимые в литературе [1] схемы горения полимерных материалов имеют общий характер: они выделяют основные факторы, определяющие протекание процесса, и указывают на существование тесной взаимосвязи между этими факторами. Общей чертой большинства схем горения (рис. 1) является замыкание процесса в цикл с помощью так называемого обратного теплового потока от пламени к материалу, которым связаны два основных химических процесса – термическое разложение полимеров и горение продуктов деструкции.

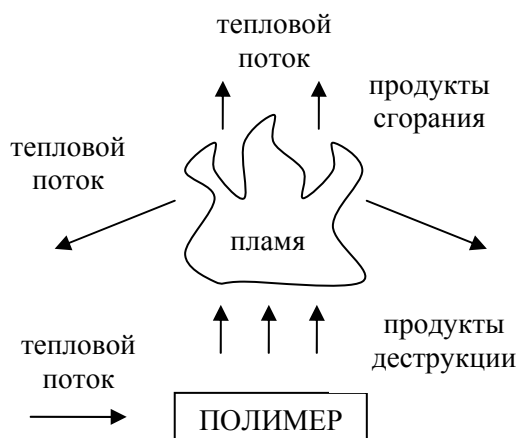


Рис. 1. Схема процесса горения полимера

В атмосфере сухого инертного газа термическая деструкция алифатических полиамидов

начинается при температурах выше 300°C. Основным процессом является деполимеризация по концевым звеньям по реакциям внутримолекулярного ацидолиза и аминолита с отщеплением циклических мономеров. При высоких температурах возрастает роль радикальных процессов, возможны реакции сшивания и циклизации, которые, однако, не приводят к заметному коксообразованию.

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

Существует большое количество антипиренирующих систем для снижения горючести алифатических полиамидов, в частности полиамида-6. Согласно приведенным исследованиям [3], из используемых антипиренов 58% составляют галогенсодержащие соединения и 42% безгалогеновые системы, из них 22% – красный фосфор и его соедениия, 16% – цианурат меламина и 4% – гидроксид магния $Mg(OH)_2$.

Галогенсодержащие антипирены могут быть классифицированы [3] по химической природе на:

- галогенсодержащие парафины;
- хлорсодержащие ациклические соединения;
- хлор- и бромсодержащие ароматические соединения.

Бромсодержащие соединения эффективнее хлорсодержащих в полиамидах, как и в других полимерах. Предпочтительно использование бромароматических соединений. Можно получить материал с КИ > 27% при введении в полиамид декабромдифенила и декабромдифенилоксида в

количествах, обеспечивающих содержание брома в смеси 5–10 мас. % в сочетании с триоксидом сурьмы или смесью оксидов или солей металлов [2]. Основные свойства некоторых бромсодержащих ароматических соединений приведены в табл. 1 [4].

Таблица 1
Свойства некоторых бромсодержащих антипиренов

Наименование	Содержание брома, %	T _{пл} , °C	TGA 5% потеря массы, °C	Применение
Декабромдифенилоксид	83	305	362	УПС, ПЭ, ПП, ПБТФ, ПА-6
Октабромдифенилоксид	79	70–150	304	УПС, АБС
Тетрабромбисфенол А	58,5	181	305	АБС, ЭС

Механизм действия синергической смеси брома и сурьмы может осуществляться как в конденсированной, так и в газовой фазе. Однако в данном случае процессы, замедляющие горение полимера, происходят преимущественно в газовой фазе [4]. Во время горения композиции «полимер + декабромдифенилоксид + Sb₂O₃» выделяется бромоводород HBr, который реагирует с треокистью сурьмы Sb₂O₃, образуя SbBr₃ или SBOBr. Образующийся в ходе реакции SBOBr, являющийся сильной кислотой Льюиса, действует в конденсированной фазе, способствуя разрыву связей C–Br. В газовой фазе бромид сурьмы (III) SbBr₃ вступает в реакцию с атомарным водородом, образуя HBr, SbBr, SbBr₂ и Sb. Сурьма в свою очередь реагирует с атомарным кислородом, водой и гидроксильными радикалами, образуя SbOH и SbO, что способствует уменьшению концентрации атомов водорода в зоне горения. SbBr₃ вступает в реакцию с водой, образуя SbOH и HBr. Твердые вещества Sb и SbO катализируют процесс рекомбинации радикалов H[•]. Считается, что галогениды сурьмы также способны задерживать галогены в зоне пламени, таким образом повышая их концентрацию. С другой стороны, галогениды сурьмы могут вызывать эффект «одеяла», препятствуя проникновению кислорода к поверхности горящего полимера.

В процессе получения путем компаундирования трудногорючего полимера может возникнуть ряд проблем, одной из которых является высокая чувствительность бромсодержащего антипирена (декабромдифенилоксида) к

условиям переработки (оборудование, технологические параметры).

Основная часть. Целью данной работы является определение влияния технологических параметров получения трудногорючего стеклонаполненного материала на основе полиамида 6 на его конечные свойства. В качестве замедлителя горения используется антипирен марки «Прайд» (ООО «Производственная фирма «Прайд» г. Новополоцк, ТУ ВУ 300042543.011-2008). Антипирен «Прайд» представляет собой синергическую смесь на основе декабромдифенилоксида и оксида металла (треоксида сурьмы). Соотношение компонентов смеси фирмой-производителем не разглашается.

– образцы материалов были получены методом высокоскоростной экструзии на следующем оборудовании:

Образцы № 1 и № 2 – двухшнековый экструдер с однонаправленными зацепляющимися шнеками (L / D = 36), диаметр шнека 67 мм, частота вращения шнека 300 об/мин, температура по зонам экструдера: 260-255-235-215-215-215-220-220-230°C;

– образец № 3 – двухшнековый экструдер с однонаправленными зацепляющимися шнеками (L / D = 50), диаметр шнека 52 мм, частота вращения шнека 450 об/мин, температура по зонам экструдера: 235-235-235-235-230-225-230-225-225-230-245°C.

В табл. 2 представлен массовый состав композиций.

Таблица 2
Массовый состав композиций

Компонент	Образец		
	№ 1	№ 2	№ 3
ПА6-210/310	17%	65%	65%
Антипирен	13%	13%	13%
Стеклоровинг	–	20%	–
Стекловолокно рубленое	–	–	20%
Полуфабрикат: ПА6-210/310, наполненный 30% стекловолокна	68%	–	–
Irganox 1098	2%	2%	2%

В ходе работы тестировались следующие свойства полученных образцов:

– категория стойкости к горению (ГОСТ 28157-89);

– массовая доля наполнителя (стекловолокна) – метод выжигания при 600°C;

– показатель текучести расплава (ГОСТ 11645-73);

– ударная вязкость по Шарпи без надреза (ГОСТ 4647-80);

– изгибающее напряжение при максимальной нагрузке (ГОСТ 4648-71);

– прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262-80).

Таким образом, технологии получения трех образцов материала, имеющего одинаковую рецептуру, различны. В случае *образца № 1* имела место двустадийная схема получения через стеклонаполненный полуфабрикат. В случае *образца № 2* – одностадийная схема с вводом ровинга стеклянных нитей при тех же технологических параметрах, что и для образца № 1. *Образец № 3* был получен на экструдере с большим значением L/D и иными технологическими параметрами по одностадийной схеме с вводом рубленого стекловолокна.

Результаты тестирования опытных образцов приведены в табл. 3.

Также было проведено исследование поверхности сечения по месту разрушения после воздействия удара и в условиях статического изгиба с помощью метода сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-5610 LV (Япония). Результаты изображе-

ны на рис. 2–7. Из анализа полученных изображений следует, что технологический процесс получения композиционного материала оказывает влияние на распределение наполнителей (стекловолокно, аддитивы) в полимерной матрице. Установлено, что характер деформирования системы «стекловолокно – полимер» зависит от характера прилагаемой нагрузки (статическая или динамическая).

Визуальный анализ структуры скола материала после воздействия ударной нагрузки дает общее представление о влиянии распределения стекловолокна на способность композиции сопротивляться ударным нагрузкам. На рис. 5–7 видно: чем больше отрезков стекловолокна расположено в направлении параллельно направлению удара, тем менее ударопрочным является композиционный материал.

При воздействии статической нагрузки система «полимер – стекловолокно» деформируется медленно. Полимерная матрица воспринимает нагрузку и передает ее отрезкам стекловолокна. Таким образом, высокие значения изгибающего напряжения могут быть обеспечены равномерным распределением отрезков стеклянных нитей.

Таблица 3

Физико-механические свойства и категория стойкости к горению трудногорючих стеклонаполненных композиций на основе полиамида-6

Показатель	Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
Категория стойкости к горению	ПВ-2		не соотв.		ПВ-2	
Суммарное время горения пяти брусков	33 с		85 с		63 с	
	1 прил.	2 прил.	1 прил.	2 прил.	1 прил.	2 прил.
– время горения бруска № 1, с	0	3-в	0	15-в	12-в	4-в
– время горения бруска № 2, с	0	7-в	0	0	0	4-в
– время горения бруска № 3, с	0	7-в	0	5-в	0	3-в
– время горения бруска № 4, с	0	6-в	0	20-в	15-в	6
– время горения бруска № 5, с	0	7-в	35-в	10-в	12-в	7
ПТР, г/10 мин						
230°C, 2,16 кгс, 2,095 мм	15,8		6,4		44,9	
250°C, 2,16 кгс, 2,095 мм	37,6		15,5		165,9	
270°C, 2,16 кгс, 2,095 мм	171,0		48,5		о/в	
Массовая доля стекловолокна, %	23,3		18,1		23,0	
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м ²	32		43		18	
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	141		151		161	
Прочность при растяжении, МПа	112		123		115	
Относительное удлинение при разрыве, %	3		4		3	
Внешний вид (цвет) гранул	светло-бежевый		светло-бежевый		светло-коричневый	

Примечание. в – образец воспламенил вату; о/в – определение невозможно, т. к. расплав вытекает слишком быстро; прил. – приложение пламени.

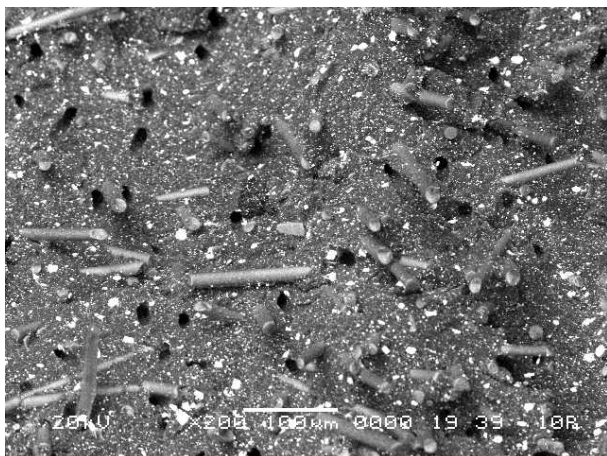


Рис. 2. Структура образца № 1 после воздействия статического изгиба (увеличение в 200 раз)

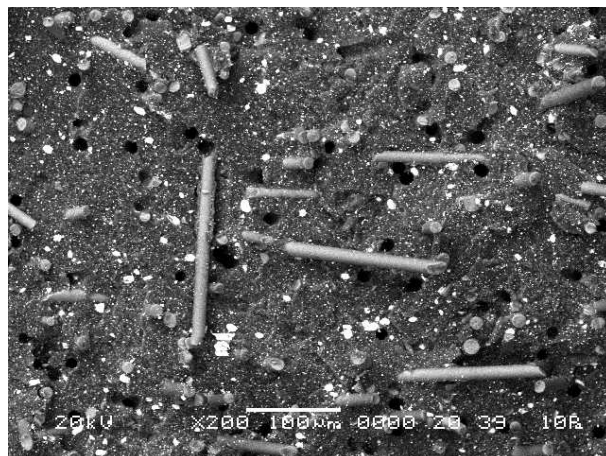


Рис. 5. Структура образца № 1 после воздействия ударной нагрузки (увеличение в 200 раз)

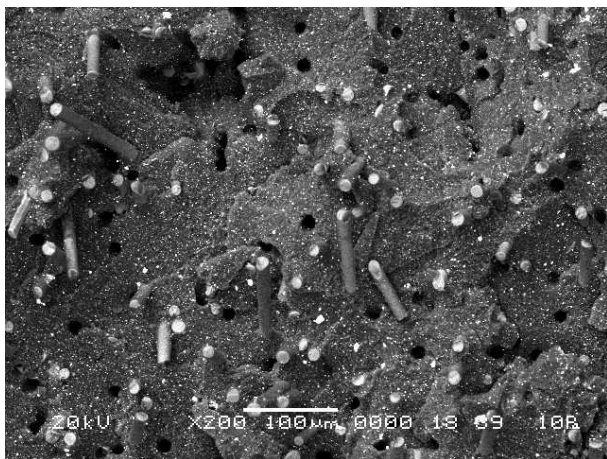


Рис. 3. Структура образца № 2 после воздействия статического изгиба (увеличение в 200 раз)

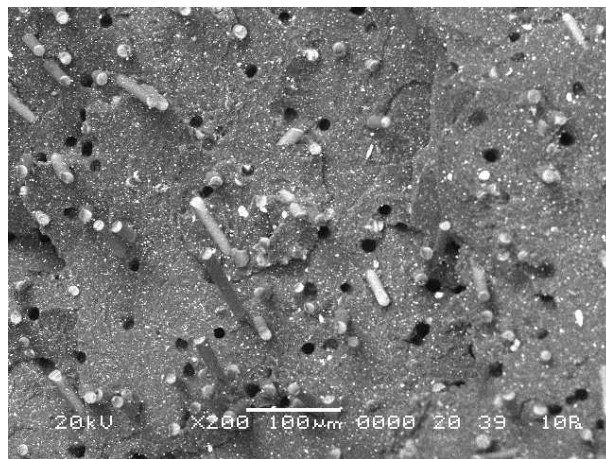


Рис. 6. Структура образца № 2 после воздействия ударной нагрузки (увеличение в 200 раз)

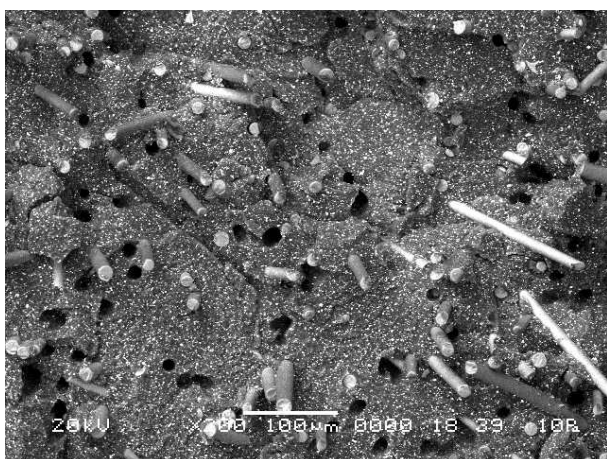


Рис. 4. Структура образца № 3 после воздействия статического изгиба (увеличение в 200 раз)

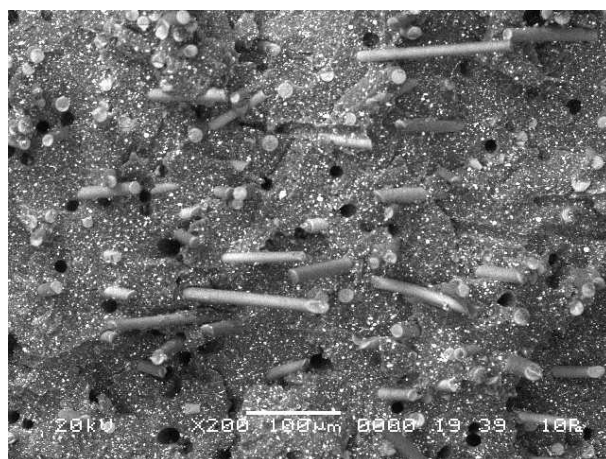


Рис. 7. Структура образца № 3 после воздействия ударной нагрузки (увеличение в 200 раз)

Из анализа результатов следует:

1. Получение трудногорючего стелонаполненного материала двустадийным способом обеспечивает «комфортные» условия переработки бромсодержащего антипирена. Это подтверждается устойчивым формованием стренг и относительно стабильным временем горения брусков (6–7 с после второго приложения пламени). Однако физико-механические показатели (ФМП) образца № 1 ниже, чем ФМП образца № 2. Это объясняется повторной переработкой при высоких температурах полуфабриката (30% СВ и ПА6-210/310). Стекловолокно подвергается дополнительному структурному деформированию, а полиамид-6 – термомеханической деструкции. Именно данные процессы обеспечивают значения ПТР в 2–3 раза большие для образца № 1, чем для образца № 2.

2. Образец № 2 представляет собой продукт одностадийной схемы получения. В процессе компаундирования используется стеклонеполнитель, который заправляется в виде ровинга в отверстие экструдера, где рубится на элементарные нити специальными устройствами. Нестабильное поведение образцов при горении говорит о том, распределение наполнителей (антипирен и СВ) неравномерное. Большое время горения некоторых образцов (35 с, 20 с) объясняется тем, что стекловолокно создает армирующий каркас, препятствующий падению капель полимера и, соответственно, увеличивает время горения.

3. Высокие значения ПТР образца № 3 (165,9 г / 10 мин) в сравнении с образцами № 1 (37,6 г / 10 мин) и № 2 (15,5 г / 10 мин) объясняются технологией получения. В отличие от других образцов, образец № 3 был получен на экструдере, имеющем $L / D = 50$. Большое время пребывания в экструдере и локальные перегревы в зоне ввода стекловолокна способствуют процессу разложения декабромдифенилоксида непосредственно в экструдере. При высоких температурах радикалы $H\cdot$ и $Br\cdot$ инициируют деструкцию полиамида по радикальному механизму. Молекулярная масса полимера резко уменьшается, что вызывает падение прочности и ударной вязкости (материал становится более хрупким). Так как произошло разложение некоторого количества бромсодержащего антипирена, то распределение его в объеме конечного материала неравномерно. Этим объясняется нестабильность времени горения брусков.

Заключение. Галогенсодержащие замедлители горения являются наиболее распространенными. Действие галогенсодержащих замедлителей горения в основном происходит в предпламенной и поверхностной зонах, в меньшей степени в зоне пиролиза. Они играют существенную роль в химических процессах, протекающих в газовой и твердой фазах: в газовой фазе – ингибирование процессов горения, в твердой – катализ процессов коксообразования. В результате данных процессов в поверхностном слое происходят изменения теплофизических и электрических свойств материала, сопровождающиеся тепловыми эффектами.

При получении трудногорючих композиций с использованием галогенсодержащих соединений необходимо учитывать такой важный фактор, как термостабильность антипиренов, ограничивающую максимально допустимую температуру расплава при переработке. Для декабромдифенилоксида при получении композиций на основе полиамида-6 она составляет 260°C.

Технологические параметры получения трудногорючего стеклонеполненного материала в значительной степени влияют на:

- устойчивость технологического режима (формование стренг, пористость гранулята);
- распределение наполнителя в объеме композиции;
- степень деструкции полимера.

Эти факторы, в свою очередь, оказывают непосредственное влияние на характер горения полимерной композиции в целом.

Данная работа была проведена на предприятии ОАО «Гродно Химволокно».

Литература

1. Hull, T. R. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms / T. R. Hull, B. K. Kandola. – Royal Society of Chemistry, 2009. – 454 p.
2. Полимерные материалы с пониженной горючестью / А. Н. Праведников [и др.]. – М.: Химия, 1986. – 254 с.
3. Dufton, P. W. Flame Retardants for Plastics. Market Report / P. W. Dufton. – Rapra Technology Limited, 2003 – 150 p.
4. Horrocks, A. R. Fire retardant Materials / A. R. Horrocks, D. Price. – Woodhead-Publishing Limited, 2001. – 450 p.

Поступила 26.03.2010

УДК 621.763:536.2

А. Ф. Петрушеня, магистрант (БГТУ); М. М. Ревяко, профессор (БГТУ)

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье рассмотрен вывод основного уравнения теплопроводности, который в дальнейшем используется для получения математической модели рассматриваемого процесса теплопередачи в слоистом композиционном материале. Рассмотрены некоторые методы численного решения дифференциального уравнения и сделано обоснование использования выбранного метода, для которого приведены основные принципы моделирования. Получено конечное расчетное уравнение, которое использовалось для вычислений на персональном компьютере. Выполнены расчеты времени выдержки для различного количества слоев в композиционном материале. Для сравнения с экспериментальными данными в статье приведены результаты, полученные при помощи хромель-копелевой термопары, предварительно отградуированной в интервале температур получения слоистого композиционного материала. На основании сравнения теоретических и экспериментальных данных сделан вывод о возможности использования данного метода для определения технологического параметра – времени выдержки при получении слоистых композиционных материалов.

The derivation of the basic heat conduction equation which is used further for a derivation of the mathematical model of the heat transfer during considered process in a laminar composite (sandwich-type composite) is considered in the article. Some methods of the numerical calculation of the differential equations are considered and the substantiation of the chosen method using is made. The main principles of modeling with the use of the chosen method are resulted. The final calculated equation which was used for the calculations performance on the personal computer is received. Holding time calculations for various quantities of composite material layers are executed. The results received with the use of chromel-coppel thermocouple, preliminary calibrated in the range of temperatures of the laminar composite production are resulted in article for comparison with experimental data. The conclusion is drawn on possibility of the use of the given method for definition of technological parameter (holding time during the production of laminar composite) on the basis of comparison of theoretical and experimental data.

Введение. Наряду со связующим важнейшим элементом структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются наполнители. Функции наполнителя в ПКМ весьма разнообразны – от формирования комплекса механических свойств до придания материалу разнообразных специфических свойств, таких как фрикционные, электрические, магнитные и т. п. Поэтому в качестве наполнителей в ПКМ выступают самые разнообразные вещества и материалы, содержание которых также может меняться в очень широких пределах.

В производстве плоских и крупногабаритных изделий из ПКМ находят применение разнообразные листовые и слоистые наполнители, к числу которых относятся ткани, бумаги, маты, холсты, сетки, пленки, ленты, шпон, фольга и др.

Теплопередача в слоистых композиционных материалах будет рассмотрена на примере получения композиционного материала на основе термопластичного связующего и слоистого наполнителя – древесного шпона.

Свойства ПКМ зависят не только от свойств армирующего наполнителя и полимерной матрицы, но и от процессов, происходящих на границе раздела матрица – наполнитель. Говоря о процессах, происходящих на границе раздела, прежде всего, имеют в виду смачивание и адгезию. В процессе смачивания формируется по-

верхность раздела между жидкостью и твердым телом. Смачивание наполнителя связующим – необходимый этап изготовления любого композиционного материала. Процесс смачивания начинается по достижении определенной температуры в слоях композиционного материала, когда пленочный термопласт переходит в вязкотекучее состояние и начинает смачивать древесину и проникать под действием давления в ее пористую структуру.

Таким образом, теплообмен имеет определяющее значение в процессе получения слоистого композиционного материала и оказывает значительное влияние на время выдержки под давлением и производственный цикл [1].

Основная часть. Теплообмен между телами может протекать самопроизвольно или с затратой механической работы. Тепло передается без затраты работы извне только от тел с более высокой температурой к телам с более низкой температурой. Это положение является основным для осуществления передачи тепла, т. к., согласно второму закону термодинамики, переход тепла от тела с низкой температурой к телу, обладающему более высокой температурой, без затраты механической энергии невозможен.

В технологических процессах требуется или как можно лучшая теплопередача или, наоборот,

как можно лучшее предохранение тел от теплообмена. К первому случаю относится передача тепла в нагревательных и холодильных устройствах, а ко второму – защита от потерь тепла или изоляция для предотвращения термического воздействия.

Переход тепла из одной части пространства в другую может происходить действием теплопроводности, излучением и конвекцией.

Теплопроводность возможна в условиях тесного соприкосновения между отдельными частицами тела и заключается в том, что тепловая энергия распространяется внутри тела от одной частицы к другой, соседней, находящейся в непосредственной близости, вследствие их колебательного движения. Частицы более нагретой части тела, сталкиваясь при колебательном движении с соседними частицами, сообщают им часть своей кинетической энергии, и таким образом тепловая энергия распространяется по всему телу. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока не наступит полное равенство температуры во всем теле.

Необходимым условием распространения тепла является неравенство температур в различных точках данного тела или пространства. Поэтому величина теплового потока, возникающего в теле вследствие теплопроводности, зависит от распределения температур в теле, или характера температурного поля (под температурным полем понимают совокупность мгновенных значений температур в рассматриваемом теле или пространстве).

Температура в какой-нибудь точке тела является функцией положения этой точки и времени.

Предел отношения разности температур Δt двух близких изотермических поверхностей с температурами t и $t + \Delta t$ к расстоянию по нормали Δl между ними называется температурным градиентом.

Температурный градиент, численно равный изменению температуры на единице длины нормали к изотермической поверхности, является мерой интенсивности изменения температуры в данной точке.

Тепловой поток в теле наблюдается только тогда, когда температурный градиент во всех точках тела не равен нулю; направление потока всегда совпадает с направлением падения температуры в данной точке.

Величина теплового потока Q , возникающего в теле вследствие теплопроводности при некоторой разности температур в отдельных точках тела, определяется по эмпирическому закону Фурье [2].

Согласно этому закону, элементарное количество тепла dQ , проходящее через элемент изотермической поверхности dF за промежуток вре-

мени $d\tau$, пропорционально температурному градиенту, величине поверхности и времени, т. е.

$$dQ = -\lambda \frac{dt}{dn} dF d\tau, \quad (1)$$

где Q – количество теплоты; λ – коэффициент пропорциональности, который называют коэффициентом теплопроводности; dt/dn – градиент температуры; dF – поверхность нормальная к направлению теплового потока; τ – время.

Коэффициент теплопроводности древесины зависит от температуры, влажности, породы (плотности), направления теплового потока и зачастую определяется по эмпирическим зависимостям. В свою очередь коэффициент теплопроводности полимера также зависит от типа полимера и его температуры.

Для вывода дифференциального уравнения теплопроводности выделим в однородном и изотропном теле элементарный параллелепипед объемом dV с ребрами dx , dy , dz (рис. 1) и будем считать, что физические свойства тела – удельный вес (γ), теплоемкость (c) и теплопроводность (λ) – одинаковы в каждой точке параллелепипеда и не изменяются во времени.

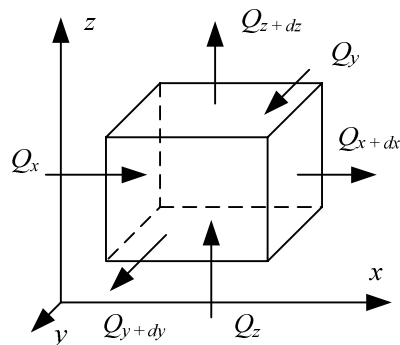


Рис. 1. Тепловой баланс элементарного параллелепипеда

Количество тепла, входящего в параллелепипед через его грани за промежуток времени $d\tau$, определяется уравнениями: по оси x – через грань $dydz$:

$$Q_x = -\lambda \frac{dt}{dx} dydz d\tau, \quad (2)$$

по оси y – через грань $dx dz$:

$$Q_y = -\lambda \frac{dt}{dy} dx dz d\tau, \quad (3)$$

по оси z – через грань $dx dy$:

$$Q_z = -\lambda \frac{dt}{dz} dx dy d\tau. \quad (4)$$

За тот же промежуток времени через противоположные грани из параллелепипеда выйдет тепло в количестве:

по оси x :

$$Q_{x+dx} = -\lambda \frac{dt}{dx} dydzd\tau + \left[-\lambda \frac{d}{dx} \left(\frac{dt}{dx} \right) dx dydzd\tau \right], \quad (5)$$

по оси y :

$$Q_{y+dy} = -\lambda \frac{dt}{dy} dx dzd\tau + \left[-\lambda \frac{d}{dy} \left(\frac{dt}{dy} \right) dy dx dzd\tau \right], \quad (6)$$

по оси z :

$$Q_{z+dz} = -\lambda \frac{dt}{dz} dx dyd\tau + \left[-\lambda \frac{d}{dz} \left(\frac{dt}{dz} \right) dz dx dyd\tau \right]. \quad (7)$$

Разность между количеством тепла, введенным в параллелепипед за промежуток времени $d\tau$ и вышедшим из него за тот же промежуток времени, определяется равенствами: по оси x , y и z соответственно:

$$dQ_x = Q_x - Q_{x+dx} = \lambda \frac{d^2 t}{dx^2} dx dydzd\tau, \quad (8)$$

$$dQ_y = Q_y - Q_{y+dy} = \lambda \frac{d^2 t}{dy^2} dx dydzd\tau, \quad (9)$$

$$dQ_z = Q_z - Q_{z+dz} = \lambda \frac{d^2 t}{dz^2} dx dydzd\tau. \quad (10)$$

Полное приращение тепла в параллелепипеде за промежуток времени $d\tau$:

$$dQ = dQ_x + dQ_y + dQ_z. \quad (11)$$

Заменив $dx dy dz = dV$,
а также $\left(\frac{d^2 t}{dx^2} + \frac{d^2 t}{dy^2} + \frac{d^2 t}{dz^2} \right) = \nabla^2 t$, получим

$$dQ = \lambda \nabla^2 t dV d\tau. \quad (12)$$

По закону сохранения энергии приращение количества тепла в параллелепипеде должно равняться количеству тепла, расходуемому на изменение теплосодержания рассматриваемого параллелепипеда, т. е.

$$dQ = c\gamma dV \frac{dt}{d\tau} d\tau, \quad (13)$$

где $\frac{dt}{d\tau} d\tau$ – изменение температуры параллелепипеда за промежуток времени $d\tau$.

Введя обозначение $a = \frac{\lambda}{c\gamma}$, приравняв и сократив, получим:

$$\frac{dt}{d\tau} = a \nabla^2 t. \quad (14)$$

Полученное выражение (14) является дифференциальным уравнением теплопроводности в неподвижной среде, или уравнением Фурье. Оно позволяет определить распределение температур в любой точке тела, через которое проходит тепло вследствие теплопроводности [3].

Коэффициент пропорциональности a в уравнении Фурье носит название коэффициента температуропроводности. Коэффициент температуропроводности является физической величиной и характеризует собой теплоинерционные свойства тел. При прочих равных условиях быстрее нагреется или охладится то тело, которое обладает большим коэффициентом температуропроводности.

Решение уравнения теплопроводности для многослойной стенки в нестационарных условиях в аналитической форме при наличии граничных условий требует сложной методики интегрирования. Результаты интегрирования можно представить в форме, удобной для решения практических задач, в виде функций от аргументов являющихся безразмерными комплексами, называемых также критериями подобия, в частности Нуссельта (al/λ) и Фурье ($a\tau/l^2$) [2].

Для получения решения этого уравнения удобней использовать численные методы. Преимущество численных методов заключается в том, что они применимы не только к простейшим случаям теплопередачи через простые геометрические формы, для которых используются граничные условия, налагающие существенные ограничения. Более того, их применение в настоящее время не вызывает серьезных препятствий, т. к. в большинстве случаев они реализованы в форме относительно несложных компьютерных программ, пригодных для использования на недорогих персональных компьютерах.

При использовании численных методов решения уравнения теплопроводности получение решения в аналитической форме (то есть нахождение функции, удовлетворяющей во всей области определения) больше не является основной целью. Вместо этого проводится расчет значений функции в дискретных точках или ее аппроксимация на отдельных участках. Чем более мелким является разбиение, тем точнее получаемый результат.

Среди численных методов, используемых в настоящее время в технических приложениях, наиболее важными являются метод конечных разностей (МКР) и метод конечных элементов (МКЭ).

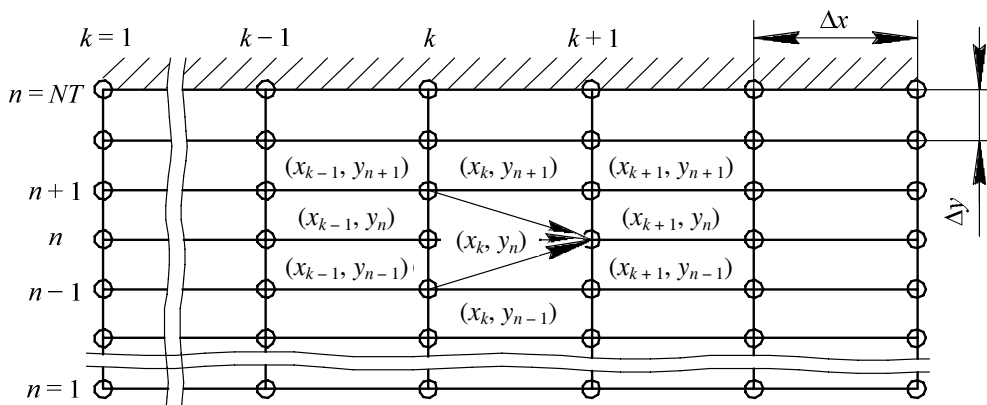


Рис. 2. Сетка для метода конечных разностей

Сравнительный анализ аналитических и численных методов позволяет сделать следующие выводы: методы, более требовательные к аппаратным средствам и квалификации пользователя, дают преимущества только в том случае, если более простые методы не позволяют добиться требуемого результата вследствие присущих им ограничений. Если расчетные области имеют правильную форму и позволяют построить разностную сетку, то на первый план выходят преимущества МКР [1].

При использовании МКР рассматриваемая область (сечение композиционного слоистого материала) разбивается на ячейки с помощью сетки (рис. 2).

В простейшем случае сетка состоит из прямоугольных или квадратных ячеек с постоянным шагом между узлами.

Для решения дифференциальных уравнений, описывающих решаемую задачу, они преобразуются в разностные уравнения путем замены производных в точке конечными разностями по границам ячейки. Для этого необходимо расписать в ряд Тейлора две функции:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x) \cdot \Delta x + f''(x) \cdot \frac{\Delta x^2}{2} + \dots \quad (15)$$

$$f(x - \Delta x) = f(x) - f'(x) \cdot \Delta x + f''(x) \cdot \frac{\Delta x^2}{2} - \dots \quad (16)$$

Отняв от (15) уравнение (16), получим выражение для первой производной через центральную конечную разность:

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x} \quad (17)$$

Это означает, что касательная в точке $(x, f(x))$ заменяется хордой, проходящей через точки $(x - \Delta x, f(x - \Delta x))$ и $(x + \Delta x, f(x + \Delta x))$. Тангенс угла наклона касательной, который соответствует частной производной, заменяется тангенсом угла наклона секущей, то есть конечно-разностным отношением. Уравнение (17) соответствует так называемой центральной разностной

схеме. Такие разностные схемы аппроксимируют производные более точно, чем так называемые граничные схемы – конечно-разностные схемы для передней или задней границы и точки внутри расчетной области (рис. 3).

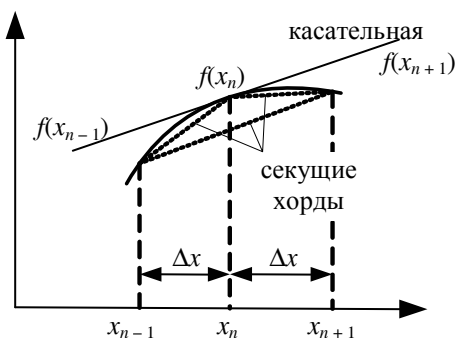


Рис. 3. Различные подходы к реализации разностных схем

Центральная разностная схема может быть построена, только если доступны узлы сетки по обе стороны от текущего (центрального) узла. Если точка сетки x лежит на границе или так близко к ней, что точки сетки по другую ее сторону не существует, то производная аппроксимируется с помощью передней или задней разностных схем (соответственно с шагом вперед или назад). Для нашего расчета воспользуемся разностной схемой с шагом вперед:

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (18)$$

Для определения второй производной к (15) приплюсуем (16):

$$f''(x) = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x))}{\Delta x^2} \quad (19)$$

Тогда можно записать следующие производные:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{t(\tau + \Delta \tau, x) - t(\tau, x)}{\Delta \tau}; \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = \frac{t(\tau, x + \Delta x) - 2t(\tau, x) + t(\tau, x - \Delta x)}{\Delta x^2}. \quad (21)$$

Приравняв соответствующие части и выразив искомые величины, можно получить конечную расчетную формулу:

$$t(\tau + 1, x) = \frac{a \cdot \Delta \tau}{\Delta x^2} [t(\tau, x + 1) - 2t(\tau, x) + t(\tau, x - 1)] + t(\tau, x). \quad (22)$$

Решение уравнения методом конечных разностей представляет собой значения искомой величины в узлах сетки, при этом значения функции в точках сетки $x + 1$ вычисляются явно на основании значений в точках x , и даже $x - 1$, что свидетельствует о реализации явной разностной схемы. Явные методы в основном используются для расчета задач, в которых имеет место временная зависимость.

Преимущество явных разностных методов состоит в том, что вместо системы уравнений требуется решить всего одно уравнение. Таким образом, процедура решения упрощается за счет упрощения техники программирования. Кроме того, явные разностные методы существенно быстрее, чем неявные, в которых необходимо решать системы уравнений. Благодаря высокой скорости вычислений и относительно низким требованиям к устройствам для хранения информации явные разностные методы особенно хорошо подходят для реализации на персональных компьютерах.

Начальным условием для расчета приняли начальную температуру собранного пакета слоистого композиционного материала с чередующимися слоями из термопласта и березового шпона, равную 20°C. Граничным условием приняли температуру плит пресса, равную 180°C.

Для расчета приняли также толщину пленки термопласта – 150 мкм, толщину листа шпона – 1,3 мм. Для материалов примем коэффициенты температуропроводности постоянными и равными для древесины – $2,89 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ и для ПЭВД – $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

В результате расчета получены данные, представленные в таблице.

**Результаты расчета на ЭВМ
времени выдержки, мин**

Условие окончания расчета	Количество слоев			
	3	5	7	9
Температура в середине 150°C	1,72	4,80	9,44	15,63
Температура в середине 130°C	1,26	3,52	6,92	11,46

Для определения времени прессования требовалось узнать скорость нарастания температуры в срединных слоях адгезива. С этой целью

был сконструирован прибор, представляющий собой датчик в виде хромель-копелевой термопары, присоединенный к усилителю.

Для определения соотношения ЭДС – температура была произведена градуировка термопары в термошкафу в диапазоне температур от 30 до 200°C (рис. 4).

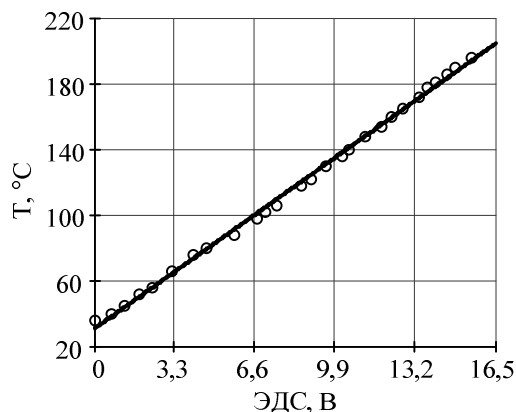


Рис. 4. Градуировка хромель-копелевой термопары

Представим полученные данные в виде графика, изображенного на рис. 5, проведем интерполяцию полученной зависимости. Из графика видно, что зависимость имеет явно выраженный параболический характер, что согласуется с основным уравнением (14), положенным в основу математической модели процесса.

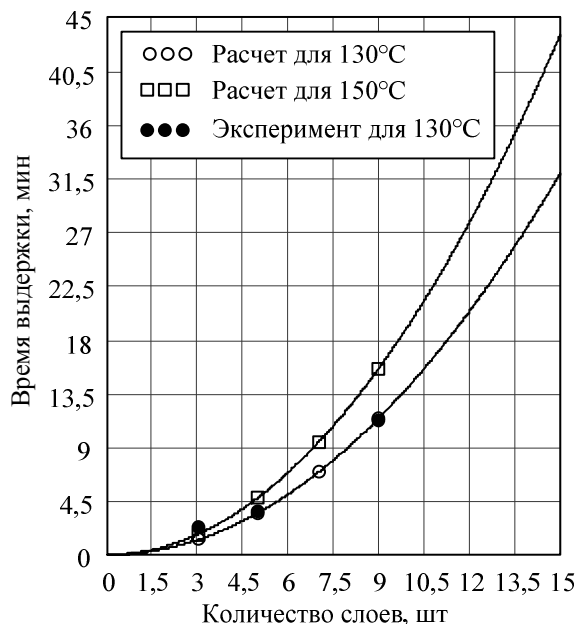


Рис. 5. Теоретическая и экспериментальная зависимость времени выдержки при давлении от слойности пакета композиционного материала

Заключение. Из графика и из расчета видно, что время выдержки под давлением пятислойного пакета слоистого композита на основе пленочного термопласта из полиэтилена высокого давления

составляет примерно 5 мин. Сходимость теоретических и экспериментальных результатов свидетельствует о возможности использования данного метода для определения временных параметров технологического процесса получения слоистого композиционного материала.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. по-

собие / М. Л. Кербер [и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

2. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учеб. пособие для вузов / А. Г. Касаткин. – 7-е изд. – М.: Госхимиздат, 1988. – 831 с.

3. Лыков, А. В. Тепломассообмен: справочник / А. В. Лыков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.027

В. П. Ставров, профессор (БГТУ); А. Н. Калинка, инженер (БГТУ);
О. И. Карпович, ст. преподаватель (БГТУ); А. В. Спиглазов, доцент (БГТУ)

ДВУСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕЩЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ СТЕКЛОПЛАСТИКА И СМЕШАННЫХ ОТХОДОВ ТЕРМОПЛАСТОВ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Исследованы особенности компаундирования смешанных отходов термопластов и волокнистых отходов стеклопластика контактного формования по двустадийной технологии, включающей пластикацию полимерной смеси в червячном экструдере ЧП 32-25 и совмещение расплава с волокнистой фракцией в дисковом экструдере. Логарифм удельных энергозатрат на компаундирование уменьшается пропорционально логарифму производительности. При производительности более 25 кг/ч энергоемкость компаундирования не превышает $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$. Коэффициент консистенции композиций возрастает с увеличением доли стекловолокнистого наполнителя, а параметр расплава уменьшается, причем степень изменения зависит от фракционного состава наполнителя. Механические свойства материалов, полученных из смеси отходов АБС-полипропилен и АБС-этамид, наполненных волокнистыми отходами, соизмеримы со свойствами матричных полимеров, что позволяет использовать эти компаунды для прессования изделий строительного, коммунального и иного назначения.

Characteristics of two stages technology of compounding the mixed polymer wastes and the fibrous wastes of glass-reinforced plastic made by contact moulding, including the plastication of polymer mixture in screw extruder WP32-25 and combining of polymer melt with fibrous fraction in the disk extruder, are investigated. The logarithm of energy intensity for compounding is reduced in proportion to the logarithm of productivity. Compounding energy intensity does not exceed $1 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ at productivity more than 25 kg/h. The coefficient of consistence of compositions is raised with the glass fiber degree increasing, the melt parameter is reduced and variation degree depends on fractional structure of filler. The mechanical characteristics of materials from the mixture of ABS-polypropylene and ABS-etamid wastes filled with fibrous wastes are comparable to the properties of matrix polymers, that allows to use these compounds for article pressing of building, communal and other purpose.

Введение. Постоянно ужесточающиеся экологические требования вынуждают перерабатывать в изделия ранее не утилизовавшиеся промышленные и бытовые отходы, в частности смеси термодинамически несовместимых термопластичных полимеров, отходы полиэфирных стеклопластиков контактного формования и т. п. По экономическим соображениям при утилизации отходов стеклопластика путем компаундирования с отходами термопластичных полимеров целесообразна высокая степень наполнения – 50 мас. % и выше. Однако ввиду высокой вязкости расплавов высоконаполненных композиций переработка смешанных отходов в формованные изделия сопряжена с повышенными энергозатратами на подготовку, пластикацию и совмещение компонентов, а также на формообразование изделий.

Процесс прессования пластицированной заготовки (пласт-формование [1]) включает накопление дозы пластицированного материала, формирование из него заготовки, перемещение заготовки в пресс-форму и прессование изделия. Все перечисленные стадии характеризуются низкой энергоемкостью, тем более в случае достижения баланса тепла, отдаваемого заготовкой и рассеиваемого формой, когда не требуется дополнительный нагрев формы [2]. Затраты энергии непосредственно на деформирование заго-

товки в этом случае малы по сравнению с энергозатратами на пластикацию материала.

При совмещении термопластичных полимеров со стекловолокнистой фракцией в червячном экструдере-пластикаторе наблюдается интенсивное абразивное воздействие стекловолокна на шнек и цилиндр. Этого можно избежать путем совмещения волокнистого наполнителя с полимерным расплавом в дополнительном экструдере-смесителе. Высокой эффективности совмещения (по критерию накопленной деформации сдвига) характеризуются дисковые экструдеры. Однако типичные для экструдеров этого типа высокие скорости сдвига ведут к повышенным энергозатратам и к более интенсивному разрушению хрупкого стекловолокнистого наполнителя.

Цель работы – установление приемлемых по технико-экономическим критериям условий компаундирования смеси высоковязких полимерных отходов и стекловолокнистых отходов по двустадийной схеме с использованием дискового экструдера-смесителя для совмещения компонентов.

Основная часть. В качестве наполнителя использовали стекловолокнистые отходы (СВО), получаемые путем обработки стеклопластика контактного формования в центробежно-ударной

мельнице (разработка А. Э. Левданского, Д. И. Чиркуна): 1 – неклассифицированные (волокна с полимерными частицами); 2 – классифицированные (остаток на сите с диаметром ячейки 2 мм); 3 – отходы классификации (полимерная пыль и волокна длиной менее 2 мм). Содержание наполнителя – от 30 до 60 мас. %.

В качестве матриц использовали некондиционные смеси АБС-полипропилен (АБС-ПП) и АБС-этамид (АБС-ЭА) неопределенного состава, образующиеся при замене материала в литевых машинах.

Процесс компаундирования изучали на экспериментальной установке с экструдером-пластикатором ЧП 32-25 производительностью до 20 кг/ч, оснащенной дополнительно дисковым экструдером-смесителем (рис. 1). Диаметр диска 200 мм, зазор между диском и корпусом 10 мм.

Наполнители вводили в дисковый экструдер с помощью дозирующего устройства, включающего ленточный транспортер и загрузочный бункер с коническим шнеком. Номинальная производительность дозирующего устройства 2,5 кг/ч. Степень наполнения композиции варьировали, изменяя расход полимерной композиции, генерируемой червячным пластикатором.

Заготовку для получения образцов материала формировали в нагреваемом накопителе. Температуры по зонам червячного экструдера 220, 230, 240°C, температура дискового экструдера и накопителя 240°C. Частота вращения шнека пластикатора до 175 об/мин, диска – 240 об/мин. Температуру заготовки измеряли при помощи бесконтактного термометра Raytek ST 20 Pro.

Производительность процесса рассчитывали по отношению массы и продолжительности формирования заготовки, удельную энергоёмкость компаундирования – как отношение суммарной мощности, потребляемой экструдерами, к производительности процесса формирования заготовки.

Из пластицированной заготовки прессовали плиты с размерами 250×250×(4–6) мм. Среднее давление прессования 7 МПа. Температура формы 40–60°C, время выдержки 1 мин.

Из плит вырезали образцы для определения показателей физико-механических свойств материала.

Коэффициент консистенции, показатель степени в законе течения и предел текучести композиций определяли путем сжатия диска между плоскопараллельными плитами [1]. Температурную зависимость коэффициента консистенции принимали в форме закона Арениуса:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp(E_a / R \cdot T),$$

где μ_0 – константа вязкости; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура.

Показатели механических свойств определяли по стандартизованным методам. На изгиб испытывали образцы с размерами 100×15×(4–6) мм. Расстояние между опорами 60 мм. На растяжение испытывали образцы типа 2 по ГОСТ 11262-80. Прочность при срезе определяли на образцах с размерами 80×15×(4–6) мм. Для определения ударной вязкости по Шарпи испытывали образцы с размерами 80×(4–6)×10 мм без надреза. Скорость движения маятника в момент удара ($2,9 \pm 10\%$) м/с, запас энергии маятника не менее 4 Дж.

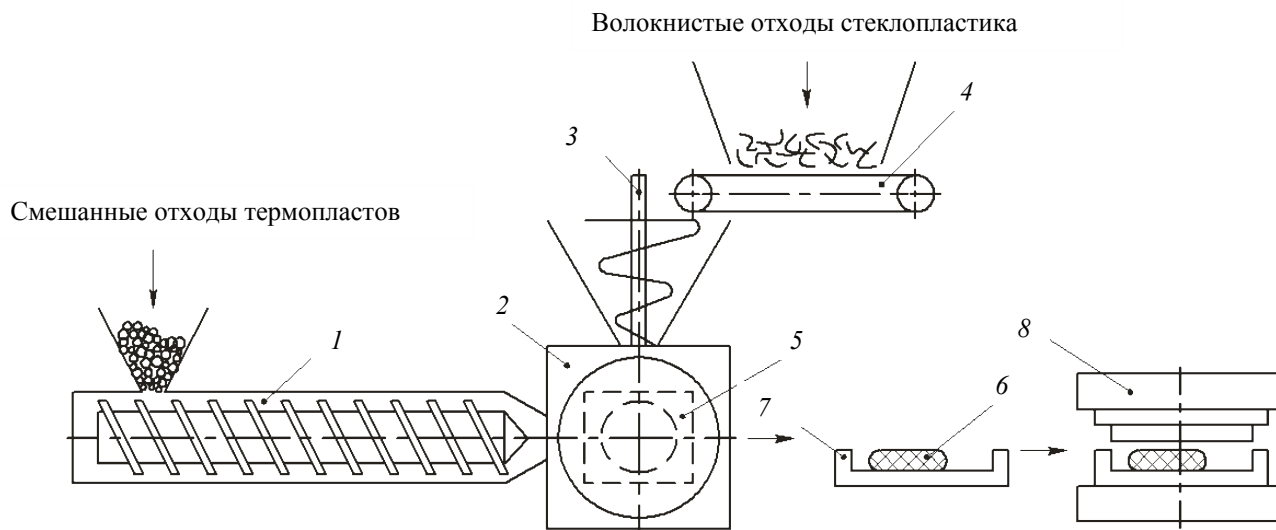


Рис. 1. Схема компаундирования: 1 – червячный пластикатор; 2 – дисковый экструдер-смеситель; 3 – дозатор; 4 – транспортер; 5 – накопитель; 6 – заготовка; 7 – пресс-форма; 8 – гидравлический пресс

Взвешивая остаток после выжигания матричного полимера, определяли содержание стекловолокон в композиции.

По результатам экспериментов определены энергозатраты на компаундирование при различном составе композиции. С увеличением производительности процесса удельная энергоемкость компаундирования снижается. Энергоемкость процесса возрастает, а производительность, напротив, снижается по мере увеличения доли наполнителей. В двойных логарифмических координатах зависимость удельной энергоемкости от производительности практически линейная (рис. 2).

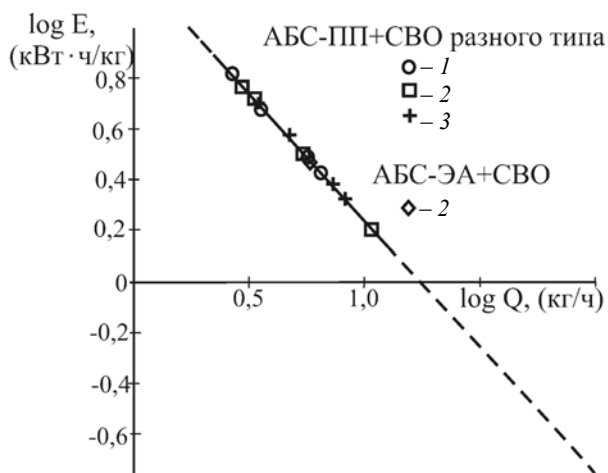


Рис. 2. Зависимость удельной энергоемкости компаундирования АБС-ПП и АБС-ЭА с отходами стеклопластиков разного типа от производительности процесса: 1–3 – тип наполнителя

Из этой зависимости следует, что при производительности компаундирования исследованных композиций более 25 кг/ч энергоемкость процесса не превысит 1 кВт · ч/кг. Учитывая, что при переработке термопластов крупнотоннажного производства традиционными методами норматив энергозатрат находится в диапазоне 2–3 кВт · ч/кг, предложенный вариант получения композиций можно считать энергоэффективным.

При некоторых вариантах наблюдали разогрев композиции в дисковом экструдере до 300°C и частичную деструкцию полиэфирной смолы – матричного полимера стеклопластика, из которого выделяли волокна наполнителя.

Возможное приращение температуры расплава за счет диссипации энергии сдвигового деформирования оценивали по формуле:

$$\Delta T = N / (C_p \cdot Q), \quad (1)$$

где N – рассеиваемая мощность; C_p – удельная теплоемкость материала; Q – производительность.

Оценки дают значения, близкие к значениям, полученным в эксперименте. Очевидно, что во избежание нежелательного перегрева композиции необходимо снизить рассеиваемую мощность.

Рассеиваемая мощность приближенно оценивается по формуле:

$$N = 2 \cdot \pi \cdot \omega \cdot \int_{R_0}^{R_d} \mu \cdot \dot{\gamma}(r)^n \cdot r^2 dr, \quad (2)$$

где ω – угловая скорость диска; R_d – радиус диска; R_0 – радиус выходного отверстия в корпусе; μ – коэффициент консистенции; n – показатель степени в законе вязкого течения; $\dot{\gamma}(r)$ – скорость сдвига.

Видно, что приращение температуры зависит от вязких свойств композиции, от радиуса и частоты вращения диска. От радиуса и частоты вращения диска зависит и накопленная деформация сдвига, определяющая однородность композиции. Следовательно, оптимизация параметров процесса возможна только при сбалансированном учете этих двух факторов.

Известно, что коэффициент консистенции полимерных расплавов с увеличением температуры уменьшается, а показатель степени в законе течения, напротив, возрастает. Однако для исследуемых композиций существенную роль играет состав (рис. 3).

Согласно «модели первого порядка», удовлетворительно характеризующей влияние стекловинга на вязкость расплава [1], зависимость коэффициента консистенции композиций от объемной доли наполнителя P_n приближенно характеризуется степенной функцией вида

$$\mu = \mu_m \cdot (1 - P_n)^{-n}, \quad (3)$$

где μ_m – коэффициент консистенции расплава матричного полимера; n – показатель степени в законе течения расплава матричного полимера.

Для исследуемого матричного полимера $\mu_m = 1,2 \text{ кПа} \cdot \text{с}^n$ при 240°C, $\mu_m = 0,9 \text{ кПа} \cdot \text{с}^n$ при 260°C, $n = 0,72$. Однако экспериментальные зависимости, показанные на рис. 3, а и б, характеризуются более высокими значениями показателя степени, чем показатель степени в законе течения матричного расплава, причем этот показатель зависит от типа наполнителя: 3 – для наполнителя 1-го типа; 2 – для наполнителя 2-го типа и 1,7 – для 3-го. Следовательно, показатель степени в формуле (3) зависит от вида и характера связи частиц наполнителя. Наибольшее значение показателя соответствует неклассифицированному наполнителю, содержащему волокна с частицами связующего (тип 1).

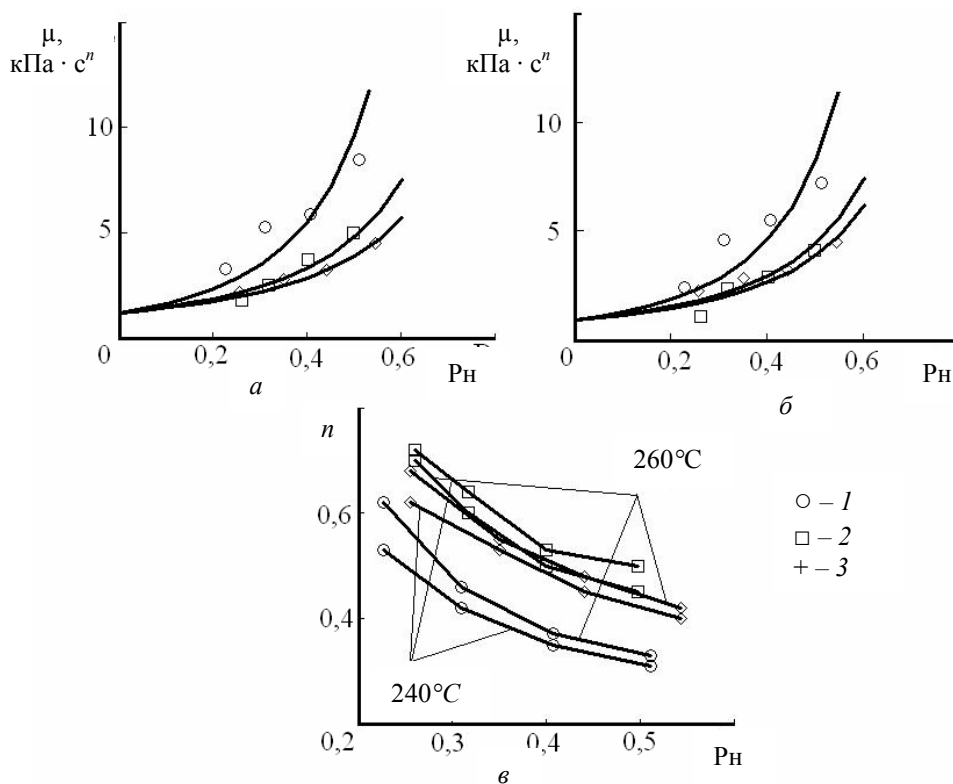


Рис. 3. Зависимость коэффициента консистенции (а – при 240°C, б – при 260°C) и показателя степени в законе течения (в) композиций от состава:
1–3 – тип наполнителя

Коэффициент консистенции композиций с неклассифицированными СВО в среднем в два раза больше, чем композиции с классифицированными СВО. Зависимость показателя степени в законе вязкого течения от состава композиции (см. рис. 3, в) также подтверждает влияние типа наполнителя.

Из результатов анализа показателей вязких свойств композиций следует, что затраты энергии на компаундирование полимерной смеси и неклассифицированного наполнителя, выделяемого из отходов стеклопластика, возрастают по мере увеличения степени наполнения. С увеличением степени наполнения снижается энергия активации вязкого течения композиций, а, следовательно, уменьшается температурная зависимость коэффициента консистенции, причем в большей мере это относится к композициям с наполнителями 1-го и 3-го типов. Данная закономерность отражает снижение роли матричного полимера в сопротивлении течению композиции.

С возрастанием степени наполнения вследствие более высокой вязкости композиции увеличивается температура компаунда в экструдере-смесителе (см. формулу (3)), а потому возрастает опасность термодеструкции матричных полимеров. По этой причине целесообразна классификация отходов измельченного стеклопластика.

Показатели механических свойств исследованных композиций в среднем соответствуют показателям свойств матричных полимеров. В то же время композиции с классифицированными волокнистыми отходами имеют более высокие механические свойства (рис. 4). В них удастся хотя бы частично реализовать армирующий эффект стеклянных волокон, в результате чего по крайней мере до степени наполнения 50 мас. % возрастают жесткость и прочность получаемого материала.

При более высоком содержании наполнителя наблюдали снижение показателей прочности, обусловленное, очевидно, более интенсивным измельчением волокон. Чтобы избежать этого, необходимо усовершенствовать конструкцию экструдера-смесителя и оптимизировать параметры процесса компаундирования.

При компаундировании композиции типа 1 (с неклассифицированным наполнителем) и в композиции типа 3 (с остатками классификации) эффект армирования отсутствует и даже наблюдается снижение прочности с увеличением степени наполнения (см. рис. 4). Коэффициенты вариации значений показателей прочности при растяжении не превышают 15%, при изгибе – 10%, модулей упругости – 10%, прочности при срезе – 15%, ударной вязкости – 10%. Более однородны материалы, получаемые из классифицированных волокнистых отходов.

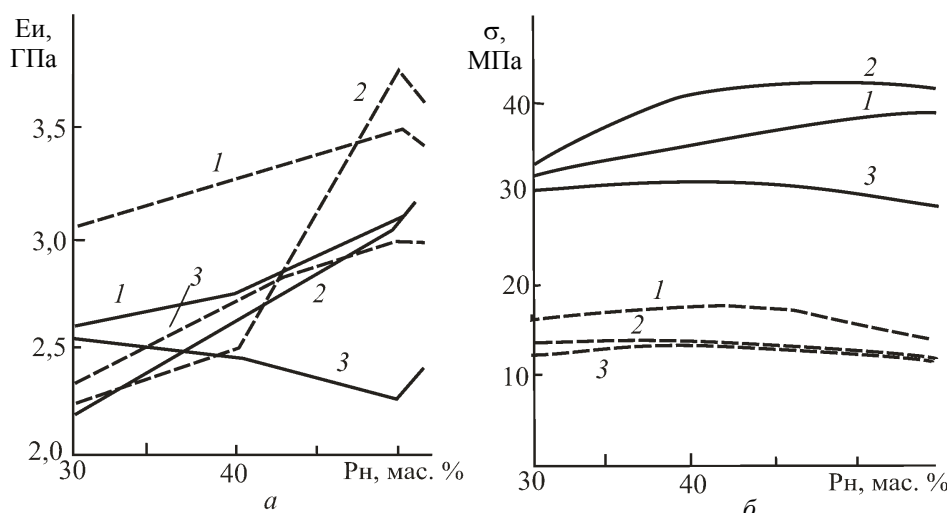


Рис. 4. Модули упругости (а) и показатели прочности (б) материалов, полученных из смеси ПП-АБС и отходов стеклопластика:

1–3 – тип наполнителя; сплошные линии – изгиб, штриховые – растяжение

Композиции с матричной смесью АБС-ЭА и неклассифицированными волокнами (30 мас. %) имеют более высокие (на 20–40%) показатели прочности, чем композиции на основе АБС-ПП, причем в большей мере различаются показатели прочности при растяжении, чем при изгибе и срезе.

Поскольку коэффициент консистенции композиций на основе АБС-ЭА на 70–80% больше, чем композиций на основе АБС-ПП, то можно было ожидать обратной закономерности вследствие более сильного измельчения армирующих волокон при компаундировании. Причиной более высокой прочности композиций на основе АБС-ЭА можно считать более высокую адгезию к стеклянным волокнам полиамида по сравнению с ПП.

Модули упругости сравниваемых композиций отличаются незначительно. Ударная вязкость выше у композиций с классифицированным наполнителем, но также мало отличается от ударной вязкости матрицы.

В целом значения вязкости расплавов и уровень физико-механических свойств исследованных композиций достаточен для получения из них методом прессования конкурентоспособных изделий строительного, коммунального и иного назначения.

Заключение. 1. Исследованы показатели вязкости композиций из смеси полимерных и волокнистых отходов, а также особенности компаундирования по двустадийной технологии, включающей пластикацию полимера в червячном экструдере и совмещение расплава с волокнистой фракцией в дисковом экструдере. Логарифм удельной энергоёмкости пластикации полимерной смеси в одношнековом экструдере уменьшается пропорционально логарифму производительности процесса. При пла-

стикации в экструдере с производительностью более 25 кг/ч энергоёмкость компаундирования не превышает 1 кВт · ч/кг.

2. Коэффициент консистенции и показатель степени в законе течения композиций зависят от доли стекловолокнистого наполнителя, извлекаемого из отходов стеклопластика, и от состава наполнителя, причем в большей степени, чем от содержания наполнителя в композициях на основе стеклоровинга.

3. Механические свойства материалов, полученных из смеси отходов АБС-ПП и АБС-ЭА, наполненных волокнистыми отходами стеклопластика, соизмеримы со свойствами матричных полимеров, что позволяет использовать эти компаунды для прессования конкурентоспособных изделий строительного, коммунального и иного назначения.

Исследования выполнены согласно заданию 1.29 ГППИ «Полимерные материалы и технологии», финансируемому Министерством образования Республики Беларусь.

Литература

1. Ставров, В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов: учеб. пособие / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2006. – 482 с.
2. Спиглазов, А. В. Техно-экономические показатели и параметры процесса прессования изделий из высоконаполненных термопластичных полимеров / А. В. Спиглазов, В. П. Ставров // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. VII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / ГНУ НИЦПР НАН Беларуси; редкол.: А. И. Свириденко (отв. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2007. – С. 97–98.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.674+677.027.625.16

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);
 П. П. Казаков, ассистент (БГТУ);
 Ю. М. Можейко, начальник (ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОЙ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ НИТИ

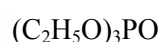
Триэтилфосфоноацетат применен в качестве стабилизатора при производстве полиэтилентерефталата. Эффективность действия стабилизатора оценивалась по таким показателям, как удельная вязкость растворов полимера, цвет гранулята, содержание концевых карбоксильных и гидроксильных групп, энергия активации термоокислительной деструкции. Применение триэтилфосфоноацетата привело к снижению содержания концевых карбоксильных групп и повышению содержания концевых гидроксильных групп, что указывает на меньшую степень деструкции полиэфира, протекающую при синтезе. Увеличение энергии активации термоокислительной деструкции полимера также свидетельствует о повышении устойчивости полиэтилентерефталата к термоокислительной деструкции.

Triethyl phosphonoacetate was used as stabilizer for poly(ethylene terephthalate) production. Efficiency of stabilizer was estimated on such parameters as specific viscosity of polymer solutions, polymer chips color, the contents of carboxylic and hydroxyl end-groups, activation energy of thermal-oxidative degradation. Application of triethyl phosphonoacetate resulted to drop of the content of carboxyl end groups and raise of the content of hydroxyl end groups, that denote the smaller extent of polyester degradation during the synthesis. Raising of an activation energy of polymer thermal-oxidative degradation also testifies to increase of poly(ethylene terephthalate) stability to thermal-oxidative degradation.

Введение. Технические полиэфирные нити являются одним из основных видов продукции ОАО «Могилевхимволокно». Предприятие является крупнейшим производителем и экспортером полиэфирных нитей в странах СНГ. Данная продукция широко применяется для изготовления высокопрочных тканей, для армирования резинотехнических изделий, например, конвейерных лент, а также шин для легковых автомобилей. Одним из основных требований к техническим полиэфирным нитям является высокая прочность и термостабильность (способность длительное время сохранять прочность при повышенных температурах). Имеющаяся на ОАО «Могилевхимволокно» технология синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) не претерпевала существенных изменений с момента ввода в эксплуатацию (применяемые мономеры, катализаторы переэтерификации и поликонденсации, температурно-временные режимы процесса поликонденсации, стабилизация полимера). Поэтому и качество гранулята ПЭТФ, поступающего на переработку в волоконную продукцию, за эти годы не улучшалось. Однако, неотъемлемым условием получения качественной нити является использование для ее изготовления высококачественного полимера. Одним из путей повышения качества полиэфиров является добавление различных новых сокатализаторов и стабилизаторов при их синтезе,

что позволяет повысить молекулярную массу полимера и его термостабильность [1–2].

Основная часть. На основании выполненных ранее исследований [3] из ряда веществ были выбраны соединения, которые проявили себя наилучшим образом как стабилизаторы для синтеза ПЭТФ. Формулы и названия этих веществ представлены на рис. 1.



Триэтилфосфат (ТЭФ)

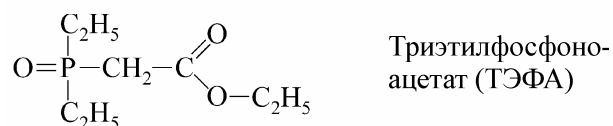
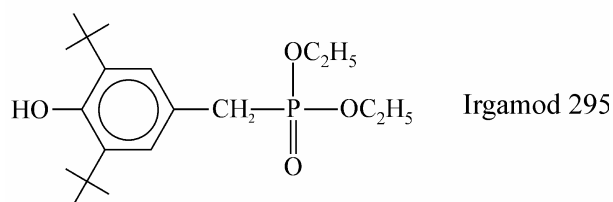


Рис. 1. Стабилизаторы для синтеза ПЭТФ

Перечисленные соединения использовались в серии лабораторных синтезов, выполненных с целью определения наилучшего стабилизатора и его оптимальной концентрации. Концентрации веществ и качественные показатели полученного полиэтилентерефталата представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики лабораторных образцов ПЭТФ

Но- мер	Стабилизатор и его концентрация	–COOH, ммоль/г *	Удель- ная вяз- кость	–ОН, отн. ед. **	–COOH, отн. ед. **	Е _д , кДж/моль
1	H ₃ PO ₄ – 0,028% (стандарт)	24,6	814	0,292	0,101	161
2	H ₃ PO ₄ – 0,028%; Irgamod – 0,05%	29,4	851	0,231	0,110	160
3	H ₃ PO ₄ – 0,028%; Irgamod – 0,1%	34,8	974	0,255	0,111	161
4	ТЭФА – 0,02% 0,007	35,4	849	0,435	0,114	143
5	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,02% 0,007	18,0	667	0,630	0,066	176
6	ТЭФ – 0,032%	55,2	604	0,815	0,086	166
7	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФ – 0,032%	27,6	650	0,432	0,078	152
8	H ₃ PO ₄ – 0,056%; Hostanox O3 – 0,05%; Hostanox PERQ – 0,05%	24,6	733	0,581	0,069	148
9	H ₃ PO ₄ – 0,028% (стандарт)	31,2	876	0,403	0,095	153
10	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,02% 0,007	25,2	807	0,355	0,095	165
11	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,04% 0,013	31,2	749	0,570	0,082	164
12	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,03% 0,010	34,2	896	0,388	0,096	197
13	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,03%	11,0	827	0,510	0,085	149
14	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,02%	12,0	699	0,629	0,085	156
15	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,04%	18,1	707	0,563	0,077	151
16	H ₃ PO ₃ ; ТЭФА – 0,03% (совместный ввод)	22,2	1060	0,436	0,083	159
17	H ₃ PO ₃ – 0,017% (стандарт)	24,5	1123	0,297	0,102	150
18	H ₃ PO ₃ – 0,017%; ТЭФА – 0,012% (совмест- ный ввод)	21,0	889	0,432	0,077	159
19	H ₃ PO ₃ – 0,020%; ТЭФА – 0,020% (совмест- ный ввод)	–	1103	0,604	0,060	156

* Титрование; ** ИК-спектроскопия.

По совокупности таких показателей, как молекулярная масса, содержание функциональных групп, энергия активации термоокислительной деструкции E_d лучшей термостабилизирующей системой из числа исследованных является смесь фосфорной кислоты (H_3PO_4) и триэтилфосфоацетата (ТЭФА). Использование данной системы при синтезе ПЭТФ в лабораторных условиях позволило достичь лучших цветовых характеристик полимерного гранулята, увеличения молекулярной массы, снижения содержания концевых карбоксильных групп, повышения энергии активации термоокислительной деструкции.

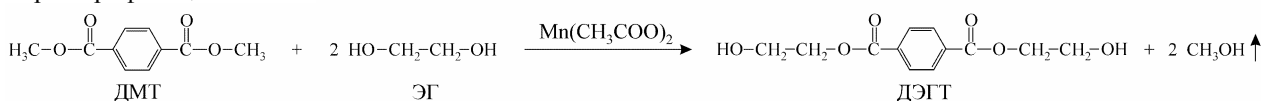
При производстве ПЭТФ непрерывным способом на Заводе органического синтеза (ЗОС) ОАО «Могилевхимволокно» используется фосфористая кислота (H_3PO_3). Поэтому

предпочтение было отдано системе $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{ТЭФА}$, а не $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{ТЭФА}$.

Синтез ПЭТФ на ЗОС реализуется в две стадии. На первой стадии осуществляют реакцию переэтерификации диметилтерефталата (ДМТ) этиленгликолем (ЭГ), в результате которой образуются диэтиленгликольтерефталат (ДЭГТ) и низкомолекулярные олигомеры.

При этом в качестве катализатора переэтерификации используется ацетат марганца (II). Вторая стадия процесса – поликонденсация, протекающая в расплаве. При этом в реакционную смесь вводится оксид сурьмы (III) в качестве катализатора и фосфористая кислота как стабилизатор. Основные реакции синтеза ПЭТФ представлены на рис. 2.

Перезэтерификация



Поликонденсация

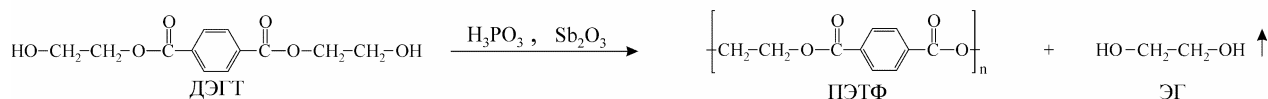


Рис. 2. Основные реакции синтеза ПЭТФ

Таблица 2

Результаты испытаний образцов полиэтилентерефталата, термостабилизированного ТЭФА

Но- мер	Наименование показателей, ед. измерений	Секция 4 промышленная партия (отбор 24.05)	Секция 9 промышленная партия (отбор 25.05)	Секция 3 опытная партия (отбор 27.05)	Секция 5 опытная партия (отбор 27.05)
1	Энергия активации термоокислительной деструкции, E_d , кДж/моль	153	155	158	158
2	Содержание карбоксильных групп –COOH (ИК-спектроскопия), отн. ед.	0,130	0,129	0,123	0,123
3	Содержание гидроксильных групп –OH (ИК-спектроскопия), отн. ед.	0,409	0,422	0,430	0,430

На Заводе органического синтеза ОАО «Могилевхимволокно» на линии непрерывного действия была выпущена опытно-промышленная партия гранулята ПЭТФ, при производстве которой использовалась смесь ТЭФА и фосфористой кислоты в качестве стабилизирующей системы. Совместный ввод обоих соединений в реакционную массу осуществлялся в виде раствора в этиленгликоле.

Ряд показателей полученного гранулята представлен в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что совместное использование ТЭФА и H_3PO_3 при синтезе полиэфира приводит к снижению содержания концевых карбоксильных групп и небольшому повышению содержания концевых гидроксильных групп, что указывает на меньшую степень деструкции ПЭТФ, протекающую при синтезе. Повышение энергии активации термоокислительной деструкции E_d гранулятов также свидетельствует о повышении устойчивости ПЭТФ к термоокислительной деструкции.

Полученный гранулят ПЭТФ был использован при производстве полиэфирной технической нити на Заводе полиэфирных нитей (ЗПН) ОАО «Могилевхимволокно». Технология производства нитей заключается в предварительной сушке гранулята, проведении жидкофазной дополиконденсации с целью повышения молекулярной массы полимера, далее следует стадия формования волокна и его термовытяжка.

Опытные технические нити имели следующие характеристики:

1. Вязкость полимера 1062–1068 усл. ед. (производственный уровень 1054–1062 усл. ед.).

2. Обрывность 0,7 обрывов/т (производственный уровень 0,53–0,72 обрывов/т).

3. Обрывность при вытяжке 10–15 обрывов/съем (средний производственный уровень 17 обрывов/съем).

4. Внутрипачочные дефекты 0–2,2 дефектов/10 м (производственные значения 0,56–2,2 дефектов/10 м).

5. Внешние дефекты: опытная 0–4,5% (производственный уровень 0–5,4%).

6. Удельная разрывная нагрузка для опытных нитей составила 751–769 мН/текс (производственные значения 741–752 мН/текс).

7. Термостойкость по ГОСТ 23785.6-2001, (% сохранения прочности нити после ее выдержки при 200°C в течение 2 ч под натяжением) для опытной нити составила 94%, для промышленной 90%.

Заключение. Применение дополнительного стабилизатора позволило улучшить качественные показатели гранулята ПЭТФ (снизить содержание концевых карбоксильных групп, повысить устойчивость к термоокислительной деструкции). Использование такого гранулята при производстве полиэфирной технической нити позволяет повысить ряд показателей: увеличить молекулярную массу полимера, снизить обрывность при вытяжке, увеличить удельную разрывную нагрузку, повысить устойчивость к воздействию высоких температур.

Литература

1. Process for the production of polyester with enhanced thermo-oxidative stability: пат. US 5,185,426, МПК С 08 G 63/183, 63/78 / J. Verheijen, A. Marien; Agfa Gevaert NV; заявл. 20.02.1992; опублик. 09.02.1993.

2. Increasing the molecular weight of polycondensates: пат. US 5,807,932, МПК С 08 J 11/04; G 59/18 / R. Pfaendner, K. Hoffmann; Ciba SC Holding AG. – № PCT/EP95/03937; заявл. 05.10.1995; опублик. 15.09.1998.

3. Прокопчук, Н. Р. Применение термостабилизаторов при синтезе полиэтилентерефталата / Н. Р. Прокопчук, П. П. Казаков, А. В. Евсей // Труды БГТУ, Сер. IV, Химия, технология органич. в-в и биотехнология. – 2009. – С. 101–104.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.742.3:678.762.2-139

А. Г. Любимов, магистрант (БГТУ); А. Ф. Мануленко, доцент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОМОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

В статье дан анализ строения изотактического полипропилена, описана природа термоэластопластов. Приведены результаты испытаний на определение основных физико-механических свойств материала. Дано объяснение полученных результатов. Особое внимание уделено теоретическому описанию полученной морфологии, которая косвенно подтверждается экспериментальными данными. В результате исследований отобраны модификаторы, оказывающие большой положительный эффект на гомополимер, а также уточнены оптимальные концентрации этих модификаторов в смеси.

The analysis of isotactic polypropylene structure is given in the article. The thermoelastolayers are described too. Results of the tests for estimation of the basic physical-mechanical properties of a material are resulted. The explanation of the obtained results is offered. The special attention is given the theoretical description of the obtained morphology which is indirectly proved by the obtained experimental data. As a result of researches, modifiers influencing most a positive effect on homopolymer are selected. Besides optimum concentration of these modifiers in a blend are specified.

Введение. Полипропилен принадлежит к классу полиолефинов и является синтетическим термопластичным неполярным полимером. Представляет собой твердое белое вещество, которое в промышленности получают полимеризацией пропилена. Полимеризацию ведут при низком и среднем давлениях в присутствии металлоорганических катализаторов. Полипропилен выпускают стабилизированным, окрашенным или неокрашенным. Полипропилен – это пластический материал, который отличается высокой прочностью при многократном изгибе и ударе. Также характеризуется износостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами в широком температурном диапазоне. Имеет блеск и хорошую прозрачность, химически устойчив и не растрескивается под воздействием окружающей среды.

По виду молекулярной структуры можно выделить три основных типа: изотактический, синдиотактический и атактический. Изотактический и синдиотактический полипропилены относятся к так называемым стереорегулярным полимерам. Изотактический полипропилен – полимер, в котором метильные группы направлены в одну сторону от воображаемой плоскости основной цепи; синдиотактический – метильные группы строго чередуются; атактический – метильные группы расположены случайным образом. В зависимости от молекулярного веса и содержания изотактической части свойства полипропилена могут изменяться в широких пределах. Наибольший промышленный интерес представляет полипропилен с молекулярным весом 80 000–200 000 и содержанием изотактической части 80–98%.

Стереорегулярный полипропилен, благодаря кристаллической структуре, сохраняет хо-

рошие механические свойства и форму до температуры плавления. Полипропилен превосходит полиэтилен по прочности, но уступает ему по морозостойкости (температура хрупкости от -5 до -15°C).

Кристаллические полимеры обладают высоким напряжением крэйзообразования и легко деформируются при сдвиге, однако при наличии надреза почти все они разрушаются по хрупкому типу. Эффективным способом упрочнения этих материалов является внедрение дисперсной каучуковой фазы, которая увеличивает энергию разрушения в несколько раз ценой потери в модуле и сдвиговой прочности. Для смесей кристаллических полимеров с каучуком принято считать, что функция эластомерной фазы заключается в кавитации и через нее в изменении напряженного состояния, что способствует сдвиговому течению матрицы.

При модификации каучуком энергия разрушения при низких температурах выше и деформация в надрезе при данной температуре более значительна. При добавлении каучука температура хрупкопластичного перехода значительно ниже, а переход по-прежнему прерывистый. Однако чистый каучук не дает достаточной совместимости при переработке. Поэтому особый интерес представляют материалы, которые содержат не только каучук, но и вещество, которое будет совмещаться с полипропиленовой матрицей. Особый интерес в качестве таких модификаторов физико-механических свойств полипропилена представляют термоэластопласты различной природы.

Термоэластопласты (термопластичные эластомеры) – полимерные материалы, обладающие в условиях эксплуатации высокоэластичными свойствами, характерными для эластомеров,

а при повышенных температурах обратимо переходящие в пластическое или вязкотекучее состояние и перерабатываемые подобно термопластам. Представляют собой линейные или разветвленные блоксополимеры. Свойства термоэластопластов обусловлены особенностями их структуры – образованием двухфазной системы вследствие термодинамической несовместимости гомополимеров, образующих жесткие блоки термопласта (например, полистирола, полиэтилена, полибутилентерефталата и т. п.) и эластичные блоки (например, полибутадиена, полиизопрена, полиоксиалкиленгликоля, сополимеров этилена с пропиленом и т. п.) в макромолекуле термоэластопластов.

Основная часть. Все физико-механические свойства полимерного материала определяются его молекулярной и надмолекулярной структурами. Изотактический полипропилен имеет несколько кристаллических форм: α , β , γ и мезоморфную. Наиболее вероятная α -форма (рис. 1). Эта форма имеет моноклинную форму ячейки. А сама структура фибриллярная. Именно такая структура полипропилена придает ему твердость и высокую прочность при разрыве, однако из-за такой структуры чистый полипропилен обладает хрупкостью при отрицательных температурах, т. к. возможна перестройка в мезоморфную форму [1]. Мезоморфная форма представляет собой промежуточную структуру между аморфной и кристаллической формами, т. к. состоит из беспорядочного набора динамических спиралей. Однако отжиг свыше 80°C приводит к трансформированию пьезоморфной структуры в моноклинную α -форму.

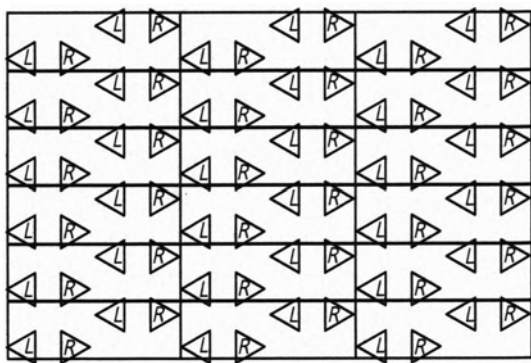


Рис. 1. Элементарная ячейка изотактического полипропилена (моноклинная α -форма).
L, R – левосторонняя и правосторонняя спирали

В данной работе в качестве гомополимера использовался полипропилен марки ПП 01030, содержащий более 80% изотактической фракции; основная кристаллическая форма α . В качестве модификаторов применяли термоэластопласты различной природы:

стирол-бутадиенстирольной (ДСТ-30, TX-100), полиэфирной (TX-244, Arnitele), стирол-этилен-бутадиенстирольной (SEBS). При использовании полиэфирных ТЭП отмечено сильное расслоение образцов. Поэтому для дальнейшего исследования использовались модификаторы стирол-бутадиенстирольной природы и типа SEBS.

Модификаторы вводились в полимер в количествах: 0,5; 1; 3; 5; 7; 10 мас. %. Образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением. Смесь приготавливалась механическим смешением с последующей гомогенизацией расплава в материальном цилиндре литьевой машины. Испытания проводились по действующим методикам в соответствии с ГОСТ. По результатам проведенных экспериментов лучшие физико-механические характеристики показали смеси, в которых применялись модификаторы стирол-бутадиенстирольной природы. Анализ результатов испытаний показал, что композиции на основе полипропилена, содержащие различные модификаторы, обладают повышенными эксплуатационными свойствами по сравнению с гомополимером.

Из результатов испытаний следует, что более эффективным модификатором является термоэластопласт типа SEBS при концентрациях 3–7 мас. ч. Результаты испытаний на прочность при растяжении представлены на рис. 2.

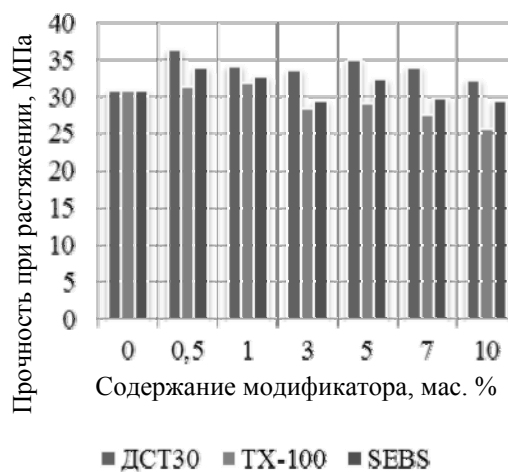


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от содержания модификатора

Также отмечено увеличение ударной прочности полученных композиций. Анализ результатов испытаний на ударную вязкость (рис. 3) показал, что не зависимо от типа модификатора и его содержания ударная вязкость материала возрастает.

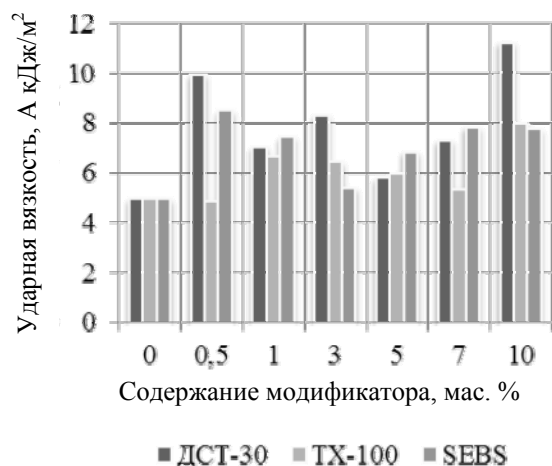


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости от содержания модификатора

Установлено, что термоэластопласты изменяют реологические характеристики полипропилена (рис. 4).

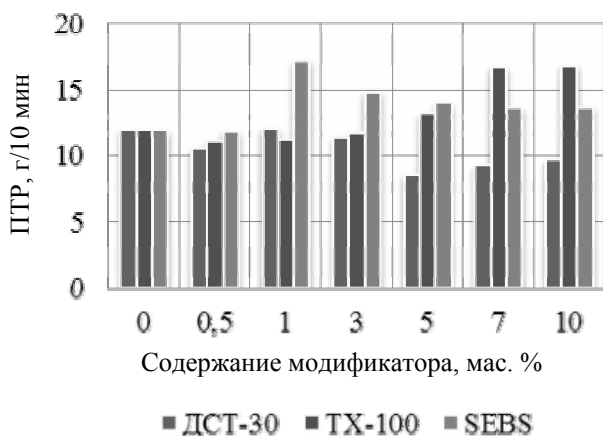


Рис. 4. Зависимость ПТР от содержания модификатора

Разработка новых материалов из многофазных полимерных смесей должна, в первую очередь, отвечать двум ключевым требованиям: возможности регулирования химических превращений на границах фаз и управления микроструктурой.

Термоэластопласты могут образовывать химические связи с гомополимером под воздействием высокого давления, сдвиговых усилий и температуры. А также оказывать воздействие на надмолекулярную структуру.

Поэтому как модификация границ, так и морфология являются в настоящее время объектом интенсивных исследований, цель которых – определение способов управления указанными свойствами для широкого круга систем в условиях переработки в расплаве.

Меньшая фаза во взаимонерастворимой полимерной смеси деформируема. Таким образом,

при переработке может быть получен широкий диапазон форм и размеров дисперсной фазы [2].

В большинстве случаев совместимость усиливается при использовании блок- или привитых сополимеров с особыми сегментами, способными к физическому или химическому взаимодействию с компонентами смеси. Как говорилось выше, термоэластопласты представляют собой именно блок-сополимеры. Если блок-сополимер расположен на межфазной границе, он будет соединяться и разъединяться с каждой фазой, эффективно связывая компоненты.

Основной эффект модификации границ на морфологию взаимонерастворимой смеси состоит в уменьшении размера частиц и сужении распределения частиц по размерам. Уменьшение размера связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и уменьшением коалесценции [3]. Фактически, если на границе фаз имеются сильные взаимодействия, средний размер частиц может зависеть от химического строения блоков вплоть до области двух непрерывных фаз. Модификация межфазных слоев, по-видимому, является доминирующим фактором в регулировании размера дисперсной фазы. Это согласуется с теорией Тэйлора, которая утверждает, что гораздо труднее деформировать и разрушить небольшую каплю, чем крупную.

Сейчас общепризнано, что каучук в кристаллических полимерах должен присутствовать в виде мелких частиц (менее 1 мкм), но слишком мелкие частицы (менее 0,05 мкм) не принимают участия в процессе упрочнения.

Течение кристаллических полимеров сопровождается сильной перестройкой кристаллической морфологии. Сферолитно-ламеллярная структура разрушается, и возникает фибриллярная кристаллическая структура. Деформационный процесс внутри сферолитов высоко неоднороден, и течение этих материалов часто улучшает деформационное размягчение с образованием шейки. При высоком уровне деформации включается механизм деформационного упрочнения. Деформационное упрочнение имеет важное значение для стабилизации деформированной структуры. Из-за неоднородной по природе деформации материала и разреза в образце пластическая деформация создает линейную зону Дагдала, то есть тонкую слоевую зону поперек образца, в которой концентрируется вся пластическая деформация. В случае однородно деформируемой системы деформационная зона перед разрезом имеет цилиндрическую форму. Схематически формы пластической зоны представлены на рис. 5.

Критическое напряжение зависит не только от параметров материала, но также от напряженного состояния образца. Перед разрезом или трещиной возникает многоосное напряжение. Разрушение кристаллических полимеров происходит пластическим разрывом, как в каучуках, или через образование крэйзов. При возрастающей объемной деформации может начаться кавитация или проявление крэйзов. Легкость крэйзообразования или кавитация зависят от межцепных связей и плотности зацеплений в полимере. В смесях можно ожидать конкуренции между кавитацией каучука и крэйзообразованием в матрице, если напряжение кавитации полимера матрицы того же порядка, что и дисперсной фазы. В смесях с матрицей из кристаллического полимера кавитация обычно превалирует над крэйзообразованием в матрице. Если имеется большая пластическая деформация, то деформация кристаллических полимеров матрицы почти всегда происходит через сдвиговое течение, но не через множественное крэйзообразование.

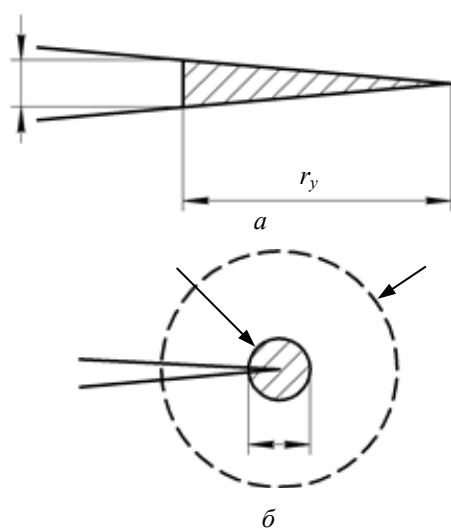


Рис. 5. Возможные формы пластической зоны перед резким надрезом:
а – линейная зона; б – круговая зона

В данной работе влияние модификаторов на морфологию материала оценивали по изменению физико-механических свойств полученных смесей. Результаты испытаний косвенно подтверждают изменение в надмолекулярной структуре, а уменьшение ПТР в некоторых случаях свидетельствует об увеличении молекулярной массы, что также может быть доказательством образования химических связей на границе раздела фаз. Увеличение ПТР

в некоторых случаях можно объяснить пластифицирующим эффектом модификатора, играющего роль межструктурного пластификатора.

Также немаловажным фактором, оказывающим влияние на размер и форму надмолекулярных структур, является способ переработки и характеристики оборудования.

Литье под давлением характеризуется сложным неизотермическим течением в закрытую и охлажденную форму. Этот процесс, как правило, приводит к анизотропной структуре типа оболочка-сердцевина. Во время литья полимер, находящийся в контакте с холодными стенками формы, немедленно образует корку, на которой сдвиг будет максимальным. Диспергированные деформируемые частицы вытягиваются вдоль направления потока. Горячая сердцевина меньше деформируется, и она имеет больше времени для релаксации, что является определяющим фактором, объясняющим повышение механической прочности полученных композиций.

Управление морфологией дисперсной фазы во взаимонерастворимой смеси с помощью переработки в расплаве является сложной задачей, которая зависит от множества физико-химических и технологических параметров.

Заключение. Из полученных результатов исследований следует, что повышение физико-механических свойств промышленной марки полипропилена достигается введением небольшого количества термоэластопластов. Косвенно доказано, что изменение физико-механических свойств связано с изменением кристаллической структуры полипропилена. По-видимому, в таких смесях роль агрегатов термоэластопласта состоит в предотвращении катастрофического распространения образующейся трещины и в обеспечении возможности холодного течения термопластичной матрицы, приводящего к образованию шейки при больших деформациях. Агрегаты термоэластопласта действуют как искусственно созданные слабые участки в смеси. Микротрещины в полимерных цепях распространяются по ломаной кривой от одного агрегата дисперсной частицы к другому.

Повышение ударной вязкости смесей обусловлено возникновением при ударе сетки микротрещин, генерируемых агрегатами термоэластопласта, равномерно распределенными в объеме матричного полимера, наряду с этим механизм упрочнения заключается в иницировании агрегатами термоэластопласта большого числа локализованных мест пластической деформации полипропилена, что сни-

жает реальную скорость перехода полимера в ориентированное состояние и предотвращает разрушение полимера.

По характеру изменения реологических свойств (ПТР) выдвинуто предположение об образовании химических связей между макромолекулами полипропилена и некоторых термоэластопластов. Полученные смеси обладают более высокой прочностью при разрыве и ударной вязкостью, что позволит изготавливать изделия из данного материала, работающие под воздействием постоянных динамических нагрузок в широком диапазоне температур.

Литература

1. Уайт, Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой; пер. с англ.; под. ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
2. Utracki, L. A. Polymer Alloys and Blends / L. A. Utracki // New York: Hansper Publishers. – 1989. – Ch. 1.
3. Полимерные смеси. Т. 1. Систематика / под ред. Д. Р. Пола и К. Б. Бакнелла; пер. с англ.; под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 618 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.743.22

А. Ф. Мануленко, доцент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);
А. В. Евсей, ст. преподаватель (БГТУ)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕЦИКЛИНГА И РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ВТОРИЧНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Работа посвящена исследованию возможности создания безотходных экологически безопасных технологий производства изделий из вторичного поливинилхлорида. Повышение физико-механических свойств данного материала достигается введением в состав композиций на его основе различных модификаторов. Проведенными исследованиями показано, что введение в состав композиций на основе отходов поливинилхлорида микроячеистого полиуретана позволяет получать композиционные материалы с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

The work investigates the possibility of creating waste-free environmentally sound technologies for the production of products from recycled PVC. Improving physical and mechanical properties of the material is achieved by introducing into the compositions on its basis the various modifiers. Studies have shown that the introduction of the compositions on the basis of waste PVC polyurethane allows obtaining composite materials with a given set of performance properties.

Введение. Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из многотоннажных полимеров (второе место по объемам мирового производства после полиолефинов). Он отличается многообразием агрегатного состояния (порошкообразный, твердый, эластичный, пастообразный) и способностью перерабатываться в изделия всеми известными способами (экструзия, каландрование, пресование, термоформование, ротационное формование, промазка, механическая обработка).

Все это предопределило всестороннее применение изделий на основе ПВХ в различных отраслях (строительство, машиностроение и автомобилестроение, электротехника, сельское хозяйство, тара и упаковка, товары народного потребления, мебельная промышленность и др.). Универсальность применения этого полимера достигается очень широким марочным ассортиментом.

При переработке ПВХ образуется значительное количество отходов, которое зависит от способа переработки, вида материала, применяемого оборудования (например, при производстве тароупаковочных изделий оно составляет 20–30%, пленок до 40%, изделий из искусственных кож 10–25%. Большую часть отходов ПВХ составляют материалы и изделия, вышедшие из употребления. Это, в первую очередь, пришедшие в негодность изделия одноразового пользования или с непродолжительным сроком службы (тара, упаковочные средства, пленки), а также искусственная кожа, линолеум и др. [1, 2].

Основная часть. Сложность проблемы использования отходов ПВХ заключается в трудности выбора достаточно эффективных и экономически выгодных способов их переработки. Масштабы и уровень использования отходов ПВХ определяются возможными областями применения вторичных материалов, сложно-

стью оборудования для вторичной переработки, и, главное, степенью изменения свойств первичного полимера при повторных переработках или эксплуатации изделий.

Разработаны и применяются различные методы рециклинга полимерных материалов в т. ч. и ПВХ химический, энергетический, физико-механический (материальный) и др.

Химический рециклинг предполагает получение мономеров, составляющих композиции, или других компонентов с целью их дальнейшего использования. Химический рециклинг требует больших энергетических затрат и достаточного количества вторичного сырья (ПВХ). Учитывая, что в Республике Беларусь ежегодно образуется около 1000 т отходов ПВХ, применение этого метода нецелесообразно [1].

При энергетическом рециклинге вторичное полимерное сырье используется как органическое топливо. Однако сжигание такого топлива приводит к образованию токсичных газов и соединений, вызывающих коррозию топочных установок. При сжигании отходов ПВХ не только загрязняется окружающая среда, но и безвозвратно теряется химическое сырье.

Отходы ПВХ целесообразно подвергать физико-механическому рециклингу и направлять на повторную переработку [3]. Практически любые отходы ПВХ можно применять в качестве вторичного сырья, поскольку известно, что при старении ПВХ изменению подвергаются лишь тонкие поверхностные слои, а основная масса ПВХ сохраняет свои свойства. При изготовлении многих изделий литьем под давлением и выдувным формованием можно добавлять до 25% отходов к первичному ПВХ и получать изделия без заметного ухудшения эксплуатационных свойств [4].

Все отходы ПВХ можно разделить на три группы: отходы производства; промышленные

отходы, образующиеся при переработке ПВХ и перерабатываемые на месте их образования; материалы и изделия из ПВХ, вышедшие из употребления, в том числе и бытовые отходы, перерабатываемые по специальной технологии. Возможна и многократная переработка материалов и изделий, вышедших из употребления.

Вторичная переработка промышленных отходов ПВХ по замкнутому циклу приобретает особое значение в современных условиях, т. к. позволяет получать значительную экономию энергии (до 80%) и ценного химического сырья. При этом анализ свойств композиций на основе ПВХ, полученных методом вторичной переработки промышленных изделий (облицовочных материалов стен, обивки мягкой мебели, грампластинок, электроизоляции и синтетических покрытий полов), показал, что переработанные композиции по своему качеству почти не уступают исходному материалу [4, 5].

Многократная переработка пластифицированных ПВХ-композиций обычно мало влияет на их реологические свойства. Изменение эксплуатационных характеристик пластифицированных материалов обычно происходит в результате миграции низкомолекулярных компонентов, в частности пластификаторов [6, 7].

Для получения высококачественных вторичных материалов при многократной переработке отходов необходимо исключить загрязнение их инородными материалами, а также обеспечить равномерность распределения вводимых в композиции добавок.

Математические выражения для определения количества ПВХ-отходов, которое можно вводить в исходное сырье с сохранением высоких физико-механических показателей готового изделия при многократной переработке, приведены в [4]. В частности, возможное количество добавляемых отходов при переработке ПВХ экструзией можно рассчитать из соотношения:

$$A = (1 + d) / (1 - d),$$

где A – коэффициент прохождения одного и того же материала через экструдер; d – массовая доля первичного полимера в смеси (изменяется от 0 до 1).

При относительно высоком времени термостабильности τ_t к исходной ПВХ-композиции можно добавлять до 10% нестабилизированных отходов этих же материалов. При большем их количестве ПВХ необходимо дополнительно стабилизировать пропорционально количеству вводимых отходов.

Многократная переработка ПВХ влияет на свойства получаемого вторичного материала, особенно на его способность к переработке.

Повышение физико-механических свойств вторичного ПВХ достигается введением в состав композиций на его основе различных модификаторов. Особенно эффективно применение в качестве модифицирующих добавок полимеров другой химической природы, способствующих повышению физико-механических характеристик материала, улучшению перерабатываемости и снижению стоимости композиций [8].

Не менее перспективно использование вторичного ПВХ в качестве модификатора полимеров. Проведенными исследованиями показано, что введение вторичного ПВХ в состав композиций на основе отходов микроарееистого полиуретана (МПУ) позволяет получать композиционные материалы с регулируемыми свойствами (рис. 1, 2).

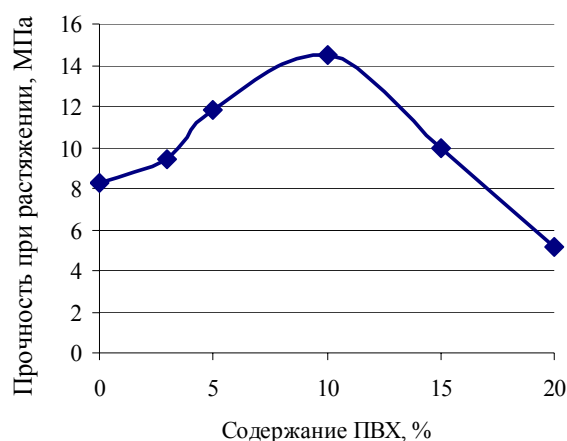


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении МПУ от содержания ПВХ

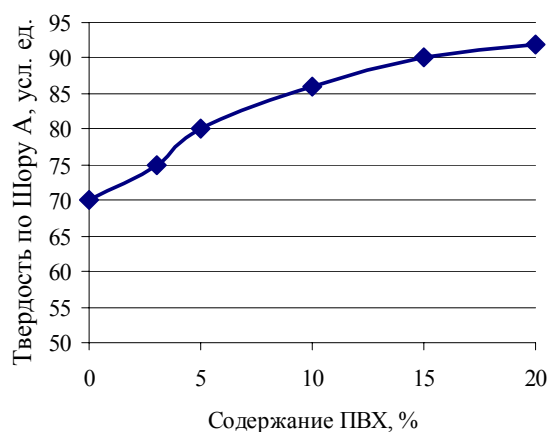


Рис. 2. Зависимость твердости МПУ от содержания ПВХ

Специфику переработки и вторичного использования имеют отходы высоконаполненных и армированных ПВХ, а также отходы ПВХ материалов на подложке (искусственная кожа, винилискожа и др.).

Зависимость свойств композиций из отходов ПВХ на текстильной основе, содержащих комплексный модификатор (сополимер ВХВА – рубракс)

Модификатор, мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ		Прочность при растяжении образцов		Водопоглощение, %	
Отх. сополимера ВХВА	Рубракс	Пленка, Н	Литье под давлением, МПа	Пленка, Н	Литье под давлением, МПа
0	0	2,0	5,8	3,0	3,0
2,9	1,5	2,9	7,9	2,9	2,9
3,0	2,0	4,1	9,8	2,0	2,0
4,0	2,5	4,5	11,0	1,6	1,6
5,0	3,0	5,0	11,3	1,4	1,4
6,0	3,5	7,4	14,2	1,2	1,2

Отходы ПВХ материалов на текстильной основе содержат от 30 до 50% ПВХ и от 70 до 50% основы из различных тканей. Такое содержание полимера в материале не позволяет перерабатывать эти отходы традиционными методами и получать изделия из них с удовлетворительными свойствами. При проведении работ по созданию композиций с приемлемыми свойствами на основе таких отходов использовали различные модификаторы: рубракс (асфальтобитумный продукт окисления остаточных продуктов переработки нефти с содержанием асфальтенов 32–40%); отходы композиционного материала на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом (при содержании винилацетата 10%). Компоненты композиции смешивали на смесительных вальцах с введением на окончательной стадии смешения в качестве активного наполнителя каолина. Полученную однородную смесь гранулировали на экструдере с гранулирующей головкой. Гранулированные композиции из отходов ПВХ на текстильной основе, в которых измельченный текстиль выполняет роль армирующего наполнителя, хорошо перерабатываются прессованием, каландрованием и литьем под давлением. Свойства полученных материалов приведены в таблице.

Заключение. Таким образом, отходы ПВХ наиболее рационально направлять на физико-механический (материальный) рециклинг и повторно использовать. При этом в зависимости от вида отходов, используя целевые модифицирующие добавки, можно получить материалы с регулируемыми характеристиками.

Литература

1. Липик, В. Т. Рециклинг отходов пластифицированного поливинилхлорида: проблемы и методы решения / В. Т. Липик, В. Н. Марцуль // Пластикс. – 2004. – № 1 – С. 33–35.
2. Липик, В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ. – 2008. – 260 с.
3. Померанцев, Э. Г. Экологические проблемы производства, переработки, потребления и утилизации ПВХ и изделий из него / Э. Г. Померанцев // Пластические массы. – 1995. – № 2. – С. 47–49.
4. Вторичное использование полимерных материалов / под ред. Е. Г. Любешкиной. – М.: Химия, 1985. – 195 с.
5. Шаповалов, В. М. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов / В. М. Шаповалов, З. Л. Тартаковский; под общ. ред. Ю. М. Плещачевского. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2003. – 262 с.
6. Штарке, Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке // Л.: Химия, 1987. – 175 с.
7. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэле; пер. с англ.; под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия. – 2007. – 728 с.
8. Грибанова, Н. А. Полимер-полимерные смеси ТПУ (обзор) / Н. А. Грибанова // Пластические массы. – 1995. – № 4. – С. 8–10.

Поступила 26.03.2010

УДК 541.64:547.466.3

Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); Е. Н. Жданук, аспирант (БГТУ)

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДА-6 ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИМ КАРДОВЫМ ПОЛИИМИДОМ

В изотермических и адиабатических условиях изучена модификация и анионная полимеризация капролактама в присутствии анилинфталейн полиимида в качестве модификатора полиамида и активатора полимеризации мономеров. Показано, что полученная структура сополимера полиамида-6 и циклоалифатического анилинфталейнполиимида характеризуется лучшей водостойкостью и термической стабильностью, более высоким содержанием гелевой фракции при синтезе в изотермических условиях.

The modification and anionic polymerization of caprolactam in the presence of cycloaliphatic anylinphthaleine polyimide as modifier of polyamide and activator polymerization of monomers has been studied under isothermic and adiabatic conditions. It has been shown that despite the crosslinked structure the produced graft copolymers of polyamid-6 and cycloaliphatic anylinphthaleine polyimide are characterized by better water resistance and thermal stability, a higher content of the gel fraction by copolymers prepared under the isothermal conditions.

Введение. Одним из наиболее крупнотоннажных промышленных алифатических полиамидов является полиамид-6 (поли-ε-капролактама или поликапроамид).

Промышленное производство поли-ε-капролактама осуществляется в Республике Беларусь на Гродненском ПО «Химволокно». Полимер перерабатывается как в волокна, так и в литьевые изделия конструкционного назначения. Мономер для синтеза полиамида-6 – ε-капролактама получают также в Беларуси на Гродненском ПО «Азот». Большие масштабы производства полиамидных материалов обусловлены рядом их технико-экономических свойств: прочностью, износостойкостью, хемостойкостью, высокой ударной вязкостью, усталостной выносливостью. Однако полиамиды характеризуются низкой термо- и светостойкостью. Процессы деградации полиамидов, протекающие под действием тепла и света в присутствии кислорода воздуха, могут быть предотвращены различными способами: физической модификацией изделия в процессе его получения с образованием структуры, более устойчивой к внешним воздействиям; химической модификацией полимера; применением стабилизаторов различных типов.

Основная часть. Эффективными термостабилизаторами для волокон из полиамида-6 являются фосфорсодержащие фенозаны (фенозан-Ф и фенозан-57). Но они уступают по эффективности ароматическим аминам и защищают полиамид-6 в мягких условиях (до 150°C), поэтому применяются только для термостабилизации пластмасс.

Достаточно много внимания уделяется проблеме термостабилизации полиамида-6 металлосоодержащими стабилизаторами: органическими и неорганическими металлосоодержащими соединениями (в их составе присутствуют

ионы металлов переменной валентности – марганца, хрома, кобальта, меди и др.), а также их комплексы с органическими лигандами.

Среди металлосоодержащих стабилизаторов наибольшее распространение получили соединения меди. В многочисленных патентах и статьях предлагается использовать для стабилизации полиамида-6 как аква-соли, так и комплексы меди. Они обеспечивают высокую термостабильность при воздействии температур 150–200°C, сохраняют внешний вид полимера и его достаточно высокую прочность при продолжительном воздействии света.

Однако медьсодержащие добавки слегка окрашивают полиамид-6, а при производстве волокон значительно сокращают срок службы фильерных комплектов из-за высаживания меди.

Следует отметить, что в Республике Беларусь отсутствует производство стабилизаторов для полимерных материалов, хотя объемы переработки полимеров, требующих стабилизации, весьма значительны. Потребность в стабилизаторах удовлетворяется за счет импорта, что приводит к заметному удорожанию изделий и снижению рентабельности их производства.

В этой связи представляет интерес изучение возможности термостабилизации полиамида-6 растворимыми олиго- и полиимидами. Как показано в работе [1], модификация полиамида-6 в процессе его получения при полимеризации ε-капролактама ароматическими полиимидами различного строения можно получить привитые сополимеры сшитой структуры.

Изменяя природу ароматических полиимидов и их молекулярную массу, можно варьировать степень сшивки, свойства сополимеров и микроструктуру пленок из них [1–3].

В настоящей работе проведено изучение возможности термостабилизации полиамида-6

растворимым кардовым полиимидом с цикло-алифатическими диангидридными фрагментами.

Выбор такого полиимида в качестве модификатора обусловлен особенностью пространственной конфигурации диангидрида бицикло (2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (БЦОТК) и химического строения ароматического диамина 9,9'-бис(4-аминофенил)фта-леина (Афт), содержащего боковые объемистые группировки, циклически связанные с центральным углеродным атомом (кардовые), что предопределяет растворимость полиимидов, синтезируемых на их основе по схеме.

Синтез полиимидов осуществляли высокотемпературной конденсацией эквимольных количеств исходных мономеров в *m*-крезоле. Существенным преимуществом этого метода по сравнению с двустадийным является отсутствие деструктивных процессов при проведении реакции в *m*-крезоле, возможность получения менее дефектной структуры полиимида благодаря меньшей разноразветвленности молекул.

Взаимодействие диангидрида бицикло(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты с кардовым диамином (Афт) проводили при постепенном подъеме температуры от 20 до 200°C в *m*-крезоле, который является не только раствори-

телем, но и проявляет каталитическое действие при циклизации полиамидокислот в растворе. При этом вначале образуется олигоамидокислота, не растворимая в *m*-крезоле, но растворяющаяся при последующем нагревании раствора выше 100°C (при превращении полиамидокислоты в полиимид). Нагревание раствора при 160–200°C приводит к повышению его вязкости.

Время синтеза, необходимое для завершения полициклизации в растворе и получения высокомолекулярного полиимида в растворе *m*-крезола при 200°C, составляло 3 ч. Молекулярную массу полиимида оценивали по величине характеристической вязкости $[\eta]$ раствора полимера в диметилформамиде при 20°C. Она составляла 0,52 дл/г.

Строение полиимида подтверждали данными ИК-спектроскопии: наличием в спектрах пленок полос поглощения в области 1710, 1770 см^{-1} , характерных для колебаний имидного карбонила, и 1361, 710 см^{-1} , характерных для колебаний имидного цикла [4]. ИК-спектры (в KBr) снимали на ИК-Фурье-спектрометре фирмы «Nicolet» (США).

Контроль полноты циклизации осуществляли с помощью метода газожидкостной хроматографии и спектроскопии ЯМР ^{13}C .

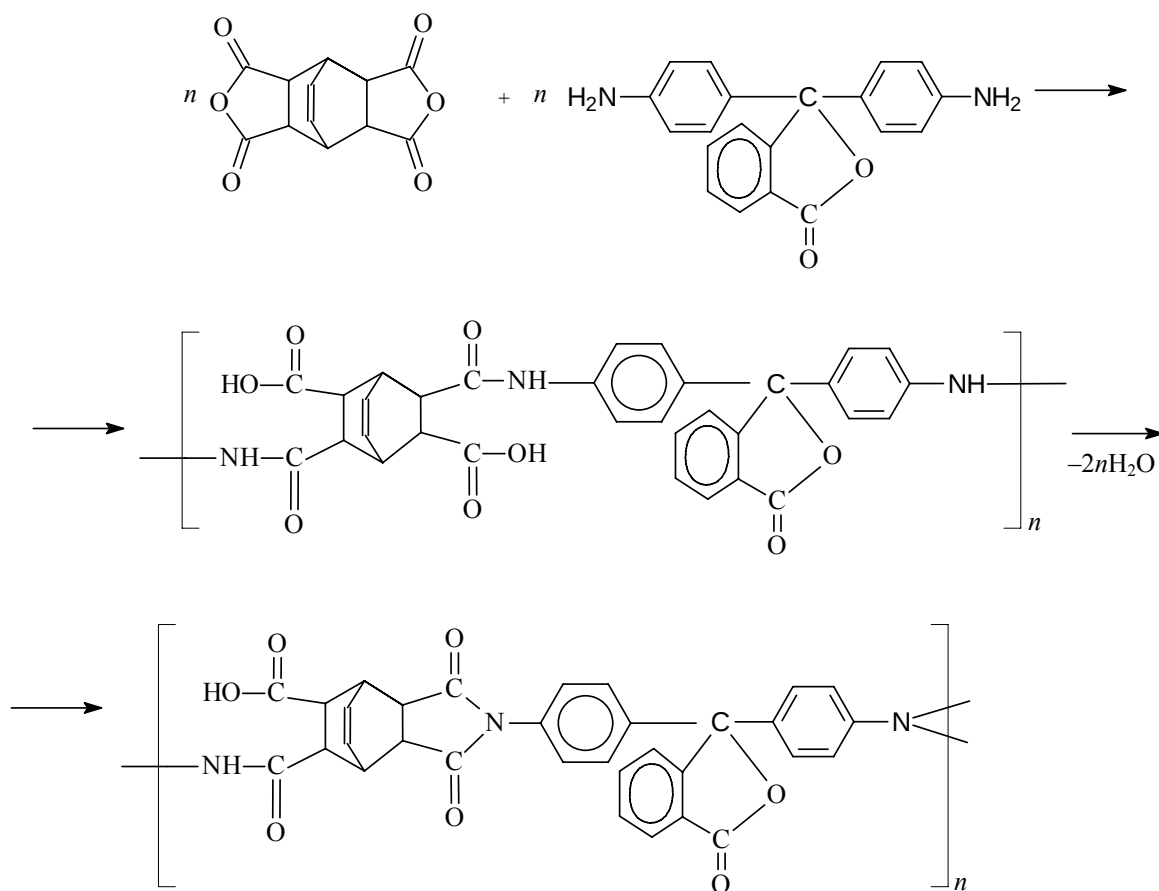


Схема синтеза полиимида

Для определения термических характеристик полученного полиимида использовали метод динамического термогравиметрического анализа (ТГА) – образцы пленок исследовали на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей при скорости подъема температуры на воздухе 5°C/мин, навеска 100 мг.

Температура 5%-ной потери массы составляла – 430°C, температура 10%-ной потери массы – 440°C, температура 50%-ной потери массы – 550°C.

Для механических испытаний пленки толщиной 20–25 мкм получали поливом 20%-ных растворов ПИ в диметилформамиде на стеклянные подложки с последующей сушкой при повышенной температуре сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Прочность пленок составляла 72 МПа, модуль упругости – 1920 МПа, относительное удлинение – 8%. Синтезированный полиимид хорошо растворяется в полярных апротонных растворителях и в растворителях фенольного типа.

Химическую модификацию полиамида-6, синтезированного растворимым кардовым полиимидом, осуществляли в процессе анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии каталитической системы 0,75–1,00 мол. % MgBr – ϵ -капролактама (МБКЛ) и 5 мас. % растворимого и плавкого кардового полиимида, синтезированного на основе АфТ и диангидрида БЦОТК, выполняющего роль активатора полимеризации ϵ -капролактама и модификатора полиамида-6 в условиях подъема температуры расплава от 150 до 180°C, в течение 90–100 мин аналогично условиям полимеризации, проводимой в изотермическом и адиабатическом режимах, осуществляемым в работе [1]. Как отмечается в этой работе, в адиабатических условиях процесса полимеризации и сополимеризации (в отсутствии обмена с окружающей средой) физико-механические свойства получаемых полимеров и сополимеров улучшаются по сравнению с образцами, полученными в изотермическом режиме. Адиабатические условия проведения процесса достигались путем симбатного увеличения температур теплоносителя и реакционной среды.

Содержание гель-фракции сополимеров полиамида-6 и растворимого циклоалифатического кардового полиимида определяли путем экстракции образцов в *m*-крезоле в аппарате Сокслета. Экспериментально установлено, что мономер (капролактама) полностью расходуется в процессе полимеризации. Образцы полученных сополимеров поликапроамида, модифицированного кардовым циклоалифатическим полиимидом, обладают

слегка желтоватым окрашиванием, интенсивность которого зависит от концентрации полиимида и катализатора. Полученные образцы сополимеров полиамида-6 и полиимида набухают в *m*-крезоле, в муравьиной и серной кислотах. При продолжительном выдерживании образцов (свыше 10 сут) в растворах кислот набухшие сополимеры переходят в раствор, образуя однородную прозрачную систему.

Анализ данных ДТА полученных модифицированных образцов полиамида-6 показал, что температура, при которой происходит 5%-ная потеря массы модифицированного полиимидом поликапроамида, составляет 284°C, то есть термостойкость сополимеров с кардовым циклоалифатическим полиимидом на 20–30°C выше, чем у немодифицированного полимера. Величина T_5 возрастает с увеличением концентрации полиимида. Для механических испытаний пленки толщиной 20–50 мкм получали поливом 10%-ных растворов сополимеров полиамида-6 с растворимым циклоалифатическим полиимидом АфТ-БЦОТК в концентрированной муравьиной кислоте на стеклянные подложки с последующей сушкой при повышенной температуре сначала на воздухе, а затем в вакууме. Как показали проведенные испытания, полиамид-6, модифицированный 5 мас. % ПИ, характеризуется меньшим модулем упругости (1,8 МПа) при сжатии, чем гомополимер (полиамид-6) (2,3 МПа).

Существенным недостатком ПКА является относительно высокое водопоглощение, приводящее к ухудшению прочности и стабильности изделий, особенно при их эксплуатации в средах с повышенной влажностью. Как показали результаты исследований, при модификации ПКА кардовым циклоалифатическим полиимидом, также как и ароматическим фторсодержащим полиимидом [1], для модифицированного полиамида-6 снижается предельное водопоглощение на 10–30% в зависимости от температурного режима синтеза (изотермического или адиабатического соответственно) в присутствии полиимида.

Закключение. Таким образом, установлено, что полученные привитые сополимеры поликапроамида с кардовым циклоалифатическим полиимидом, синтезированным одностадийной высокотемпературной поликонденсацией эквивалентных количеств диангидрида бицикло/2,2,2/-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты и диамина анилинфталейна в *мета*-крезоле, характеризуются более высокой водо- и термостойкостью.

Литература

1. Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -додекапролактамом в присутствии ароматических полиимидов / Я. С. Выгодский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48. – № 6. – С. 885–891.

2. Анионная полимеризация капролактама в присутствии полиимидов в качестве макромолекулярных активаторов / Я. С. Выгодский

[и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 1188–1895.

3. Анионная полимеризация капролактама в присутствии ароматических диимидов / Я. С. Выгодский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1077–1085.

4. Кардовые полиимиды циклоалифатических тетракарбоновых кислот / А. И. Воложин [и др.] // Доклады Академии наук СССР. – 1985. – Т. 280. – № 5. – С. 1169–1172.

Поступила 26.03.2010

УДК 691.57

А. И. Глоба, аспирант (БГТУ); Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИТОВ ОЛИГОМЕЛАМИНАЛКИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРИМЫМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ПОЛИМАЛЕИМИДАМИНОМ

Осуществлен синтез линейного растворимого в полярных апротонных растворителях полималеимидамина путем взаимодействия *бис*-малеинимида с ароматическим диамином по реакции нуклеофильного полиприсоединения. Изучена возможность получения пленкообразующих меламиноалкидных композитов для создания покрытий с улучшенными свойствами на основе промышленно производимого лака МЛ-0136 путем его модифицирования имидосодержащим олигомером. Установлено, что введение данного модификатора в меламиноалкидный лак позволяет повысить адгезию модифицированных покрытий к металлическим поверхностям, увеличить их твердость на 20–60% и ударную прочность более, чем в полтора раза при уменьшении температуры отверждения со 130 до 100°C.

Linear soluble in polar aprotic solvents polymaleimideamine was synthesis by interaction of bis-maleineimide with aromatic diamine by the reaction of nucleophylic addition polymerization. It was investigated the opportunity of reception film-forming melaminealkyd composites for creation of coverings with the improved properties on the basis of industrially made lacquer of МЛ-0136 by its modifying imidecontaining oligomer. It was established that introduction of the given modifier in melaminealkyd lacquer allows to increase adhesion of the modified coverings to metal surfaces, to increase their hardness for 20–60% and shock durability more than in one and a half time at reduction of curing temperature from 130 up to 100°C.

Введение. Как известно, лаковые пленки, получаемые из меламиноформальдегидных олигомеров, имеют сравнительно высокую хрупкость и низкую адгезию к различным субстратам. Для устранения этих недостатков меламиноформальдегидные олигомеры совмещают с модифицированными полиэфирами, карбаминоформальдегидными, эпоксидными олигомерами и другими пленкообразующими полимерами. Такой прием позволяет существенно улучшить эксплуатационные свойства покрытий, формируемых на их основе, получать при 80–110°C твердые блестящие пленки, стойкие к действию влаги, концентрированных кислот и разбавленных щелочей и выдерживающие без заметного изменения свойств нагревание до 250–260°C [1]. Такие олигомерные композиции в настоящее время широко используются в лакокрасочной промышленности.

Однако возможности совершенствования свойств промышленных олигомерных лакокрасочных материалов путем их химического модифицирования еще не исчерпаны. Например, в [2] показано, что путем модифицирования эпоксидного пленкообразующего полиамидокислотой на основе пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилоксида получены лакокрасочные покрытия с повышенными защитными свойствами. Установлено также, что использование таких низкомолекулярных соединений, как неорганические и органические кислоты, в частности малеиновый ангидрид [3], помимо улучшения эксплуатационных харак-

теристик покрытий позволяет снизить температуру их отверждения.

Цель данной работы – изучить возможность получения пленкообразующих меламиноалкидных композитов для создания покрытий с улучшенными свойствами на основе промышленно производимого лака МЛ-0136 (ОАО «Лакокраска», г. Лида) путем его модифицирования имидосодержащим олигомером.

Основная часть. В качестве модифицирующего компонента нами использован растворимый в полярных апротонных растворителях полималеимидамин.

Синтез линейного полималеимидамина осуществляли взаимодействием *бис*-малеинимида с ароматическим диамином по реакции нуклеофильного полиприсоединения аминогруппы диамина к активной двойной связи имидного цикла *бис*-малеинимида (схема 1). Макромолекулярная цепочка растет за счет имеющихся концевых аминогрупп и активной двойной связи имидных циклов.

Реакцию проводили в растворе *m*-крезола взаимодействием *N,N'*-метилена-*p*-фенилен-*бис*-малеинимида с *m*-фенилендиамином при температуре 100–110°C в течение 24 ч. В качестве катализатора полиприсоединения ароматического диамина к *бис*-малеинимиду использовали уксусную кислоту. Полимеры выделяли из реакционной среды, экстрагировали этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 8 ч и сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы.

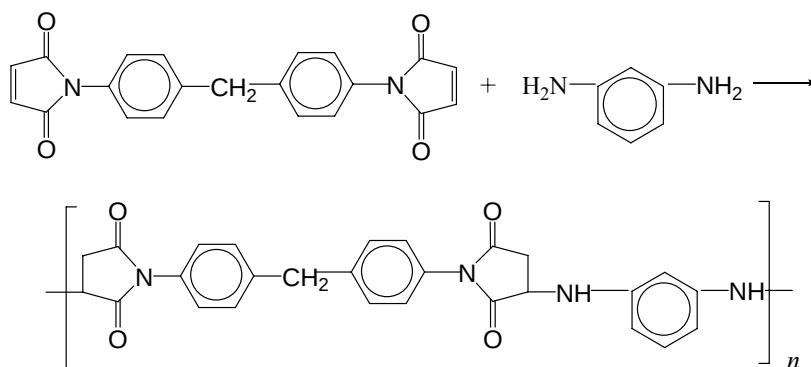


Схема 1

Характеристическая вязкость раствора полученного олигомера при 20°C составляла 0,26 дл/г. Данный полималеимидамин хорошо растворим в полярных апротонных растворителях – диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, образуя на стеклянных подложках после удаления растворителя из раствора полимера прозрачные, достаточно эластичные и прочные пленки.

Особенностью химического строения данного полималеимидамина является то, что концевыми группами в нем являются реакционноспособные малеинимидные группы, а его молекула имеет объемную пространственную структуру.

Непредельные связи в малеимидных циклах полималеимидамина способны при соответствующих условиях реагировать с реакционноспособными фрагментами модифицируемого пленкообразователя с образованием пространственной сшитой структуры. Линейное строение олигомерной молекулы обуславливает его растворимость в полярных апротонных растворителях. Наличие малеимидных циклов обеспечивает 5%-ную потерю массы полималеимидамина при 320°C.

Поскольку модификатор должен быть совместим с пленкообразователем и растворителем, входящими в состав лакокрасочного материала, быть способным реагировать с пленкообразователем при отверждении, указанные свойства полималеимидамина позволяют ожидать при его использовании для модифицирования меламиналкидного олигомера повышения тепло- и термостойкости, ударной прочности покрытий, улучшения их адгезии к различным субстратам. Кроме того, привлекательным является и доступность исходных реагентов для синтеза данного олигомера и сравнительная его простота.

В качестве основного компонента модифицированных композиций использовали меламиналкидную смолу МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78), которая представляет собой раствор глициринового полиэфира фталевой кислоты, модифицированного касторовым маслом, с добавлением ме-

ламиноформальдегидной смолы К421-02 в летучих органических растворителях.

Для сравнения в качестве модификатора использовали малеиновый ангидрид, который имеет похожее химическое строение, в частности, ненасыщенный пятичленный цикл, и, как показали ранее проведенные исследования, обеспечивает улучшение защитных, декоративных и других свойств отвержденных покрытий [3].

Растворы модификаторов в количестве 0,5; 1; 2; 3 и 5 мас. % (в пересчете на сухое вещество) вводили в меламиналкидную смолу, перемешивали до образования гомогенных композиций. Покрытия толщиной 20–30 мкм получали с помощью фильеры или методом полива на металлических и стеклянных подложках.

Твердость покрытий определяли с помощью маятникового прибора ТМЛ по ГОСТ 5233 (ISO 1522). Эластичность пленки при изгибе производили с помощью прибора, состоящего из стойки и набора цилиндров различного диаметра по ГОСТ 6806-73, ISO 1519. Метод определения прочности пленок при ударе осуществлялся с помощью прибора «Удар-Тестер» У-1А в соответствии со стандартом ISO 6272 или по ГОСТ 4765-73. Адгезию покрытий определяли методом решетчатого надреза по шестибальной шкале в соответствии с ГОСТ 15140. Степень отверждения покрытий изучали по изменению его относительной твердости.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполняли на приборе TGA/DSC-1 Mettler Toledo (Швейцария) в динамических условиях на воздухе в интервале температур 20–1000°C при скорости нагрева 10°C/мин.

Преимуществом данного соединения по сравнению с малеиновым ангидридом можно считать также, что малеиновый ангидрид, гидролизующийся в условиях отверждения лака до малеиновой кислоты, частично остается в покрытии и, являясь гидрофильным соединением, снижает влагостойкость покрытий и их адгезию к субстрату.

Меламиналкидные смолы отверждаются с образованием трехмерной сетки в результате

взаимодействия реакционноспособных метилольных, алкоксиметилольных и аминогрупп меламинаформальдегидного олигомера (МФО) и гидроксильных и карбоксильных групп алкидного олигомера, входящих в состав пленкообразователя [4].

При отверждении происходит процесс гомополиконденсации в результате взаимодействия реакционноспособных групп меламинаформальдегидного олигомера с образованием метиленовых мостиков и простых эфирных групп. Наряду с этим происходят и процессы гетерополиконденсации за счет взаимодействия групп МФО HOCH_2- и ROCH_2- с гидроксильными и карбоксильными группами алкидного олигомера с образованием простых и сложных эфирных связей [5].

Известно, что стандартное время отверждения лака типа МЛ-0136 при температуре 130°C составляет 35 мин. При таком режиме отверждения относительная твердость покрытия составляет 0,31 отн. ед.

На рис. 1 представлены результаты изучения зависимости относительной твердости покрытий, отвержденных при температуре 100 и 130°C , от содержания модифицирующих добавок. Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания как малеинового ангидрида, так и полималеимидамина относительная твердость покрытий при каждом из режимов отверждения увеличивается.

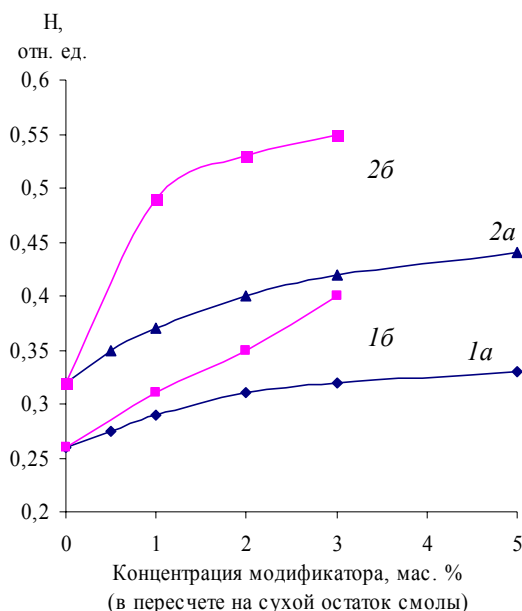


Рис. 1. Зависимость относительной твердости (Н) покрытий от концентрации модификатора при следующих режимах отверждения:
1 – при $100^\circ\text{C}/60$ мин; 2 – при $130^\circ\text{C}/30$ мин;
а – МЛ-0136 + ПМИА (3 мас. %);
б – МЛ-0136 + МА (3 мас. %)

По-видимому, это можно объяснить тем, что непредельная связь малеинового ангидрида и непредельная связь в малеинимидных концевых группах ПМИА, являясь электронодефицитной благодаря соседству с карбонильными группами, может легко раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с группами $-\text{NH}$ и $-\text{NH}_2$ меламинаформальдегидного олигомера с образованием пространственной полимерной структуры [6]. Однако относительная твердость покрытий, содержащих в качестве модификатора малеиновый ангидрид, выше, чем у образцов, модифицированных ПМИА при одинаковом их содержании. Это связано с тем, что относительное содержание непредельных связей у малеинового ангидрида значительно выше, чем у полималеимидамина.

Изложенные выше предположения подтверждают и экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированной и модифицированной МЛ-смолы путем измерения относительной их твердости в процессе отверждения при температуре 100 и 130°C (рис. 2).

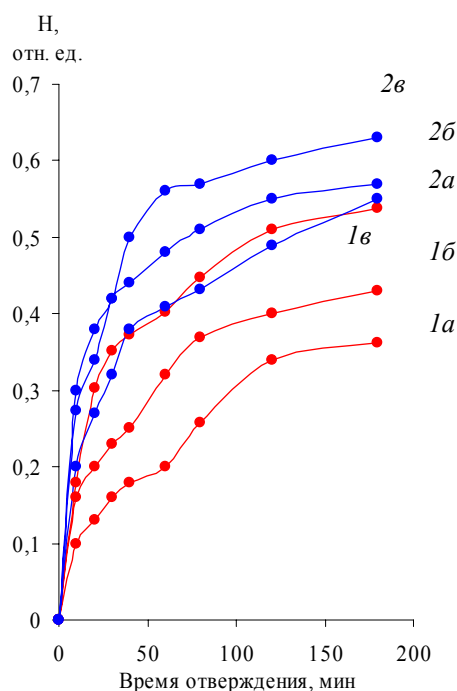


Рис. 2. Кинетика отверждения композиций на основе лака МЛ-0136 при различной температуре:
1 – при 100°C ; 2 – при 130°C ; а – смола МЛ-0136 без модификатора; б – с полималеимидамином (3%);
в – с малеиновым ангидридом (3%)

Как видно из рис. 2, как при 100°C , так и при 130°C твердость покрытий для модифицированных образцов, содержащих 3 мас. % каждого из модификаторов, при одинаковом

времени отверждения выше по сравнению с немодифицированными. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость отверждения немодифицированного лака МЛ-0136 значительно ниже, чем у образцов, модифицированных как малеиновым ангидридом, так и полималеимидаминном. Причем при каждом режиме отверждения наблюдаются схожие зависимости относительной твердости покрытия от продолжительности прогрева, которая возрастает в ряду: МЛ-0136 < МЛ-0136 + ПМИА < МЛ-0136 + МА.

Результаты измерений свойств образцов немодифицированного, модифицированного полималеимидаминном и малеиновым ангидридом меламина алкидного лака МЛ-0136, отвержденных при 100°C в течение 60 мин, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, относительная твердость всех образцов покрытий из МЛ-лака, модифицированного полималеимидаминном, отвержденных при тех же условиях, повышает эту характеристику для покрытий из немодифицированного лака с 0,31 до 0,50 отн. ед., хотя и несколько уступает ему при использовании малеинового ангидрида в качестве модификатора. Это можно объяснить тем, что полималеинимидамин представляет собой олигомер, имеющий на концах своих молекул реакционноспособные первичные аминогруппы и активированные сопряжением с имидным циклом двойные углерод-углеродные связи, которые могут вступать во взаимодействие с группами NH- и NH₂- меламина алкидного олигомера, а также реагировать по непредельным сопряженным связям остатков жирных кислот в алкидной составляющей лака [6]. Кроме того, при

окончательном отверждении в композиционных материалах в реакции могут участвовать не только концевые аминогруппы полималеинимидаминного олигомера, но и вторичные аминогруппы, находящиеся в олигомерной цепи, что приводит к образованию густосетчатого полимера [7].

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что прочность покрытия из модифицированного олигомалеимидаминном лака при ударе возрастает от 40 до 65 кгс · см, его адгезия к стали и эластичность несомненно лучше, чем для немодифицированных и модифицированных малеиновым ангидридом образцов. Это, вероятно, можно объяснить тем, что пространственная структура модифицированного отвержденного покрытия благодаря модификатору, содержащему шарнирные -CH₂- и м-фениленовые связи, становится более гибкой и эластичной.

Проведенное дериватографическое исследование показало, что термостойкость покрытий на основе модифицированного полималеимидаминном меламина алкидного лака увеличивается на 5–10°C за счет наличия имидных циклов в молекуле олигомера.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что применение полималеинимидамина, полученного по реакции нуклеофильного полиприсоединения диамина к бис-малеинимиду, в качестве модификатора меламина алкидного лака позволяет повысить адгезию модифицированных покрытий к металлическим поверхностям, увеличить их твердость на 20–60% и ударную прочность более чем в полтора раза при уменьшении температуры отверждения со 130 до 100°C.

Свойства покрытий в зависимости от количества введенного полималеимидамина и малеинового ангидрида, отвержденных при 100°C в течение 60 мин

Состав композиции	Твердость пленки, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см, не менее	Адгезия к стали, балл	Эластичность, мм
МЛ-0136	0,31	40	1	1
МЛ-0136 + 0,5% ПМИА	0,38	50	1	1
МЛ-0136 + 1% ПМИА	0,40	55	1	1
МЛ-0136 + 2% ПМИА	0,45	60	1	1
МЛ-0136 + 3% ПМИА	0,48	60	0	1
МЛ-0136 + 5% ПМИА	0,50	65	0	1
МЛ-0136 + 1% МА	0,50	40	1	1
МЛ-0136 + 2% МА	0,56	40	2	2
МЛ-0136 + 3% МА	0,55	45	2	2

Литература

1. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.
2. Химическая модификация эпоксидного олигомера форполимером полиимида / А. В. Николайчик [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2004. – Т. 9. – № 4. – С. 44–49.
3. Миронова, Г. А. Интенсификация отверждения карбамидо- и меламиналкидных лакокрасочных материалов / Г. А. Миронова, Ф. И. Ильдарханова, В. Н. Ратников // ЛКМ и их применение. – 2002. – № 6. – С. 8–11.
4. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. для вузов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.
5. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.
6. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Э. Т. Крутько. – Минск, 2002. – 303 с.
7. Ишков, А. В. Влияние природы нестехиометрических карбидов титана на отверждение полиаминимидного связующего / А. В. Ишков, А. М. Сагалаков // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2005. – Т. 47, № 6. – С. 1046–1050.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.635.5:667.621.633

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

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ХОДЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ МЕЛАМИНОАЛКИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Характер и глубина протекания химических реакций при отверждении карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений в комбинации с меламиноформальдегидными олигомерами определяет свойства формирующихся покрытий. В работе рассмотрен комплекс реакций, протекающих при отверждении эпоксисодержащих меламиноалкидных композиций, и влияние на ход процесса строения алкидного олигомера и состава используемого полуфабрикатного алкидного лака.

Character and fullness of chemical reactions on the cross-linking of carboxyl and hydroxyl compounds in combination with melamine-formaldehyde oligomers are determine properties of coatings. Complex of the reactions, carrying on cross-linking of epoxy-containing melamine-alkyde composition, influence of the structure of alkyde oligomer and formulation of using half-finished laquer on the process have been studied.

Введение. Характер и глубина протекания химических реакций отверждения меламиноалкидных лакокрасочных материалов определяют строение трехмерной сетки формирующегося термореактивного покрытия и тем самым – комплекс его физико-механических свойств. Ранее нами [1] было изучено влияние количественного и качественного состава пленкообразующей системы на свойства меламиноалкидных автоэмалей и покрытий. Эмпирическим путем осуществлен выбор компонентов лакокрасочных композиций, представляющих собой эпоксисодержащие меламиноалкидные системы, которые стабильны при хранении, отверждаются при пониженной температуре сушки (80°C, 60 мин и 110°C, 20 мин), покрытия на их основе обладают высокой твердостью (0,38–0,52 отн. ед.) при отличной адгезии (1 балл), эластичности (1 мм) и ударной прочности (не менее 45 кгс · см).

Задача исследования – изучение комплекса химических реакций, протекающих в ходе формирования покрытий из эпоксисодержащих меламиноалкидных композиций (пигментированных и непигментированных), оценка плотности пространственной сетки формирующихся трехмерных полимеров, влияния на протекание процесса отверждения строения алкидного олигомера и состава полуфабрикатного алкидного лака.

Основная часть. При составлении модельных композиций в работе использовались:

– малобутанолизированная меламиноформальдегидная смола К-423-02 (ТУ У24,1-13395997-007:2005) со свободными метилольными группами в виде 50%-ного раствора в н-бутаноле;

– эпоксидная диановая смола Э-41Р (ТУ 6-10-607-78), среднемолекулярная (900–2000), с массовой долей эпоксидных групп в пересчете

на сухую смолу – 6,8–8,3%, в виде 66%-ного раствора в смеси ксилола и ацетона (4/3);

– полуфабрикатная меламиноалкидная смола МЛ-0159 (СТП 10-98) производства ОАО «Лакокраска», г. Лида, представляющая собой глифталевый полиэфир, модифицированный невысыхающим кокосовым маслом, в смеси с высокобутанолизированной меламиноформальдегидной смолой К-421-02 (30 мас. %), в виде раствора (лака) в смеси сольвента и уайт-спирита (1/1);

– меламиноалкидные смолы, синтезированные по рецептуре МЛ-0159, представляющие собой глифталевые полиэфиры, модифицированные кокосовым маслом, в смеси с высокобутанолизированной меламиноформальдегидной смолой К-421-02 в виде растворов (лаков) в разных растворителях.

Соотношения компонентов в пигментированных лакокрасочных композициях, а также пленкообразователей и растворителей в модельных лаковых композициях соответствуют рецептуре автоэмали пониженной температуры сушки, разработанной БГТУ [2].

Покрытия из пигментированных лакокрасочных составов с рабочей вязкостью по ВЗ-4 20–25 с получали пневмораспылением. Лаковые непигментированные составы наносили аппликатором. После отверждения толщина покрытий составляла 20–30 мкм. Твердость покрытий по маятниковому прибору ТМЛ определяли по ГОСТ 5233, эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, ударную прочность – по ГОСТ 4765. Оценку количества групп COOH в алкидных олигомерах и отвержденных пленках осуществляли по методикам [3]. Предварительное набухание пленок проводили в ацетоне в течение 1 ч. Содержание гель-золь-фракций в лаковых и пиг-

ментированных пленках проводилось по методике [3]. ИК-спектры записывались на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS. Климатические испытания покрытий эпокисодержащей меламиноалкидной эмали по ГОСТ 9.401-91, метод 2, проведены Центром испытаний строительной продукции НПП РУП «Стройтехнорм», условия испытаний: температура окружающего воздуха (20 ± 2)°C; относительная влажность воздуха (65 ± 5)%.

В работе использовались меламинаформальдегидные олигомеры (МФО), содержащие два типа функциональных групп: метилольные ($=N-CH_2OH$) и алкоксильные ($=N-CH_2OR$), которые существенно отличаются по реакционной способности. При термоактивации реакции группы $=N-CH_2OR$ стабильны до 160–170°C, в то время как метилольные начинают реагировать при 120–130°C. В соответствии с содержанием наиболее активных метилольных групп различают высокореакционные (6–8% метилольных), средней активности (3–6%) и низкорреакционные (до 3%) МФО. В общем случае реакционная способность МФО уменьшается с увеличением степени этерификации и длины алкильной группы использованного спирта. Скорость реакции резко возрастает в присутствии катализаторов кислотного характера [4]. В результате комплекса реакций гомоконденсации МФО образуются метиленовые и диметиленэфирные мостики, побочными продуктами реакции при этом являются вода, спирт, а также может происходить отщепление формальдегида. Самоотверждение МФО увеличивает твердость и стойкость пленок к действию растворителей.

Роль карбоксильных групп алкидного олигомера в меламинаалкидных композициях заключается как в каталитическом влиянии — увеличение скорости реакций образования карбкатиона, так и в участии в реакциях конденсации с образующимися карбкатионами с образованием сложноэфирных связей. Роль гидроксильных групп сводится к взаимодействию с карбкатионом при повышенной температуре и кислотном катализе с образованием простых эфиров. Таким образом, общий принцип отверждения покрытий для меламинаалкидных композиций предполагает обязательное образование в системе карбкатиона, чему всегда предшествует появление протона. Кислотности $COOH$ -группы алкида должно быть достаточно для обеспечения практически необходимой скорости реакции. Карбкатион в зависимости от соотношения функциональных групп взаимодействует с OH , $COOH$ -группами или вызывает гомоконденсацию меламинаформальдегидного олигомера, причем во всех

указанных реакциях имеет место регенерация H^+ , который снова приводит к образованию карбкатиона. Наличие общей промежуточной частицы определяет наблюдаемое в реальных условиях параллельное протекание гомо- и гетерополиконденсации и сложность строения образующихся трехмерных полимеров. Взаимное отверждение смол приводит к получению эластичных, химически и атмосферостойких покрытий [4].

Введение эпоксидной смолы в пленкообразующую систему меламинаалкидной эмали пониженной температуры сушки значительно увеличивает твердость формирующихся пигментированных покрытий, сохраняя хорошую эластичность, адгезию и ударную прочность [1]. Возможными реакциями с эпоксидным олигомером могут быть:

1) этерификация эпоксидного олигомера (преимущественно по эпоксидной группе) концевыми карбоксильными группами алкида с образованием сложноэфирной связи и появлением в эпоксидном олигомере вторичной гидроксильной группы;

2) меламинаформальдегидный олигомер можно рассматривать как сшивающий отвердитель — протекают реакции конденсации метилольных групп МФО с вторичными гидроксильными группами эпоксидных олигомеров с образованием простых эфиров. Возможно также протекание реакций с участием $-NH-$ групп МФО.

Введение эпоксидного пленкообразователя в состав меламинаалкидной эмали не снизило атмосферостойкость получаемых покрытий. Пигментированные покрытия эпокисодержащей меламинаалкидной эмали испытаны на соответствие п. 9.9 СТБ 1507-2004 по показателю «Стойкость к воздействию климатических факторов». Покрытие, состоящее из одного слоя эмали, нанесенного на подготовленную загрунтованную поверхность, в умеренном и холодном климате сохраняет защитные и декоративные свойства в течение пяти лет до баллов не более АЗ1 и АД1. В ходе отверждения покрытий расходуются все эпоксидные группы, что подтверждено ИК-спектрами непигментированных пленок, сформированных при 110°C в течение 20 мин, с различным количеством эпоксидной смолы в составе [1].

Строение алкидного олигомера, входящего в состав эпокисодержащей меламинаалкидной эмали пониженной температуры сушки, как носителя и гидроксильных и карбоксильных групп в пленкообразующей системе очень важно. Нами изучены пигментированные составы с использованием полуфабрикатного меламинаалкидного лака МЛ-0159 заводского производства с различным количеством групп $COOH$ (кислотным числом) (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость свойств покрытий эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали от кислотного числа полуфабрикатного алкидного лака и условий отверждения

Кислотное число МЛ-0159, мг NaOH/г	Содержание золь-фракции, %		Содержание гель-фракции, %		Твердость покрытий, отн. ед.		Прочность при ударе, кгс · см, не менее	
	80°C, 60 мин	110°C, 20 мин	80°C, 60 мин	110°C, 20 мин	80°C, 60 мин	110°C, 20 мин	80°C, 60 мин	110°C, 20 мин
1,8	51,1	40,3	48,9	59,7	0,07	0,1	100	100
3,39	48,8	39,6	51,2	60,4	0,24	0,32	100	100
3,98	48,5	38,9	51,5	61,1	0,26	0,31	80	30
4,0	48,0	38,5	52,0	61,5	0,27	0,30	70	45
5,14	45,6	34,6	54,4	65,4	0,30	0,41	100	100
6,48	41,3	28,7	58,7	71,3	0,36	0,46	75	75
10,1	37,6	21,6	62,5	78,4	0,42	0,53	45	50

С увеличением кислотного числа используемого полуфабрикатного меламиноалкидного лака возрастает относительная твердость покрытий и увеличивается содержание гель-фракции, что указывает на значительную активизацию процессов формирования трехмерной сетки. Ударная прочность формирующихся покрытий при этом часто имеет нестабильные показатели. Молекулярная масса алкида должна быть достаточно высокой, чтобы образующаяся трехмерная сетка обладала хорошей эластичностью: сегментная подвижность обеспечивает релаксацию внутренних напряжений в покрытии и высокую его ударную прочность. Кроме того, короткие «хвосты» макромолекул, являющиеся концентраторами напряжений, также могут быть ответственны за плохую ударную прочность покрытия. ИК-спектр золь-фракции пигментированного покрытия, сформированного при 80°C за 60 мин, с неплохими показателями по твердости (0,30–0,35 отн. ед.), но неудовлетворительными значениями ударной прочности (менее 45 кгс · см) представляет собой спектр алкидной смолы, практически без посторонних примесей,

что указывает на отсутствие достаточного участия алкида в поликонденсационных процессах в ходе отверждения покрытия.

Для более полного исследования характера реакций, протекающих в процессе формирования трехмерной сетки покрытия, а также оценки размеров сегментов между ее узлами, смешаны модельные лаковые композиции с использованием полуфабрикатных меламиноалкидных лаков производства ОАО «Лакокраска» г. Лида с разными величинами кислотных чисел, в качестве растворителя – смесь сольвента и этилцеллольва (1/1). Состав лаковых композиций имел следующий вид: полуфабрикатный лак МЛ-0159 – 67,93%; Э-41Р – 10,76%; К-423-02 – 16,8%; растворитель – 4,51%. Условия отверждения лаковых покрытий: 110°C, 20 мин. Свободные пленки для определения кислотных чисел в покрытии и порометрического анализа получены механическим отделением требуемых количеств адгезированного покрытия со стеклянной подложки. В табл. 2 представлены характеристики лаковых композиций и свойства покрытий из них.

Таблица 2

Характеристики лаковых композиций и свойства покрытий

Характеристики лаковой композиции		Кислотное число в покрытии, мг NaOH/г	Содержание золь- и гель-фракций покрытия, %	Физико-механические свойства покрытий			
Кислотное число МЛ-0159, мг NaOH/г	Кислотное число смеси пленкообразователей, мг NaOH/г			Твердость, отн. ед.	Прочность покрытия при ударе, кгс · см	Адгезия, баллы	Изгиб, мм
6,5	4,9	6,3	З-42,4 Г-57,6	0,18	40	1	1
12,3	7,1	7,2	З-32,0 Г-68,0	0,42	50	1	1

Сравнение свойств композиций, одинаковых по составу и технологическим режимам синтеза алкида, показывает, что более высокое кислотное число полуфабрикатного алкидного лака активизирует процессы формирования поверхности – кислотный катализ интенсифицирует реакции отверждения, что обеспечивает высокую твердость поверхности, растет содержание гель-фракции в покрытии. Заметное снижение кислотного числа в пленке покрытия по сравнению с кислотным числом алкидного лака у второго образца указывает на активный расход карбоксильных групп в реакциях пленкообразования. Оставшиеся реакционные группы могут участвовать в образовании физических узлов пространственной сетки. У образца с низким кислотным числом алкида роль карбоксильных групп сводится к катализу реакций отверждения, алкидная смола слабо участвует в процессах гетерополиконденсации, формируется покрытие с худшими показателями по ударной прочности.

Проведен порометрический анализ образцов пленок № 1 (к. ч. = 6,5 мг NaOH/г) и № 2 (к. ч. = 12,3 мг NaOH/г) на приборе NOVA 2200 (рис. 1). Построены изотермы адсорбции монослоя пленок и рассчитаны их удельные поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) с использованием молекулярной площади азота: уд. поверхность образца № 1 = $14 \text{ м}^2/\text{г}$; уд. поверхность образца № 2 = $16 \text{ м}^2/\text{г}$.

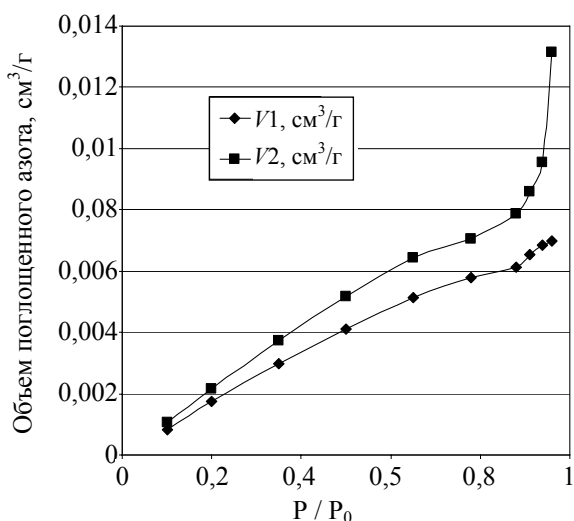


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота пленками образцов № 1 и № 2

Размер удельной поверхности определяется размерами сегментов между узлами трехмерной сетки, образующейся при отверждении пленок. У образца № 2 с более высоким кислотным числом размер сегмента больше, что определяется активным участием в образовании трехмерной сетки длинноцепочечных макромолекул алкида, ударная прочность при этом

также возрастает. Кроме того, вид изотермы адсорбции для образца № 2 (изгиб) определяет разрушение при $P/P_0 \Rightarrow 1$ внутрисегментных физических узлов по функциональным группам в составе макромолекул.

Таким образом, условия синтеза алкидных олигомеров в процессе получения полуфабрикатного меламиналкидного лака МЛ-0159 для эпоксисодержащей меламиналкидной эмали пониженной температуры сушки должны обеспечивать высокую реакционную способность алкида – определенное содержание гидроксильных и карбоксильных групп, а также необходимую молекулярную массу и дисперсность смолы. Как показывает практика, различные партии полуфабрикатного лака отличаются друг от друга не только по величине кислотного числа. Даже соответствуя паспортным данным на материал, отклонения в воспроизведении процесса синтеза алкидного олигомера вызывают изменения свойств получаемого конечного продукта – эмали.

Для изучения процессов, происходящих в ходе синтеза глифталевого олигоэфира, модифицированного кокосовым маслом, разработан лабораторный технологический регламент синтеза алкида и постановки лака «на тип», соответствующий заводскому технологическому регламенту. Это позволило провести многократные синтезы, с контролем параметров, который невозможно осуществить в заводских условиях. Стадия алкоголиза контролировалась отбором проб для определения гидроксильных чисел алкоголизата. Первая контрольная точка соответствовала 15 мин от начала процесса, последняя – 120 мин. Отмечено, что величины гидроксильных чисел колеблются от 420 до 670 мг NaOH/г, не всегда постоянны по значениям в одинаковые промежутки времени от начала алкоголиза, но максимальные значения достигаются в промежутке от 75 до 90 мин. Разделение фаз масла и глицерина сохраняется от 45 до 90 мин. Возможно, что это связано с различным расходом катализатора (соды) – при хранении кокосовое масло окисляется, поэтому часть катализатора выводится из процесса, образуя соли со свободными жирными кислотами масла. Побочных реакций избежать не удастся, даже проводя реакцию под слоем инертного газа – с течением времени алкоголиза реакционная масса темнеет, наблюдается активное выделение паров – протекают реакции дегидратации. Продолжительность поликонденсации со фталевым ангидридом до кислотных чисел от 20 до 25 мг NaOH/г различна у всех образцов и составляет от 2 до 4 ч. Твердость лаковых покрытий при высокотемпературном отверждении достигает максимума для образцов со временем алкоголиза 90 мин.

Согласно заводскому технологическому регламенту и СТП 10-98, при постановке лака «на тип» используется смесь сольвента и уайтспирита (1/1). Одним из выводов проведенной работы по подбору растворителя для эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали является стабилизирующее влияние на пленкообразующую систему эмали этилцеллозольва [1]. Высокое кислотное число алкидного олигомера (20–25 мг NaOH/г), требующееся для достижения заданных физико-механических свойств покрытий эмали, требует стабилизации не только пленкообразующей системы эмали, но и полуфабрикатного лака. В этой связи решено синтезировать алкидные олигомеры с высокими кислотными числами и составить из них полуфабрикатные лаки с использованием разных растворителей при постановке «на тип»: смесь сольвент/уайтспирит (1/1) (по СТП 10-98), этилцеллозольв, бутилцеллозольв. Полученные лаки использовались при составлении эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали. Адгезия и эластичность всех покрытий оставались неизменными и равными 1 балл и 1 мм соответственно. Из трех эмалевых составов с использованием полуфабрикатных алкидных лаков МЛ-0159 с наилучшими свойствами (алкоголиз – 90 мин, кислотное число – 21,2 мг NaOH/г, гидроксильное число – 40 мг KOH/г, твердость лакового покрытия – 0,36–0,46 отн. ед.) и с разными растворителями в составе формировали покрытия в четырех режимах сушки: 80°C – 60 мин; 110°C – 20 мин; 120°C – 20 мин; 135°C – 35 мин. Графики зависимостей поверхностной твердости и ударной прочности от температуры отверждения и используемых в составе эмалей растворителей приведены на рис. 2, 3.

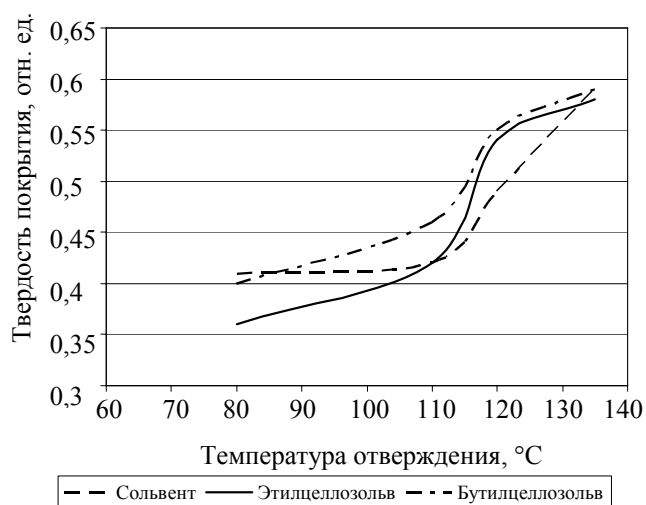


Рис. 2. Зависимость твердости поверхности от температуры отверждения и используемых в составе растворителей

Использование в составе МЛ-0159 вместо смеси сольвента/уайт-спирита этилцеллозольва и бутилцеллозольва, а затем при составлении эмалей замена смеси сольвента и этилцеллозольва на эти же растворители соответственно, изменяет характер процессов формирования покрытий. При самой низкой температуре – 80°C – формируются чуть менее твердые покрытия (0,41 и 0,36, 0,40 отн. ед.), но значительно более ударопрочные. Уже при 110°C твердость поверхности возрастает и максимальна у состава с БЦ (0,46 отн. ед.). Ударная прочность составов с ЭЦ и БЦ достигает максимума в 100 кгс · см. Отверждение покрытий при 120°C в среде ЭЦ и БЦ позволяет сформировать значительно более твердые покрытия (0,55 отн. ед.), ударная прочность при этом также значительно выше прочности составов с сольвентом. Высокотемпературное отверждение позволяет получать очень твердые (0,58–0,59 отн. ед.) и ударопрочные покрытия во всех составах.

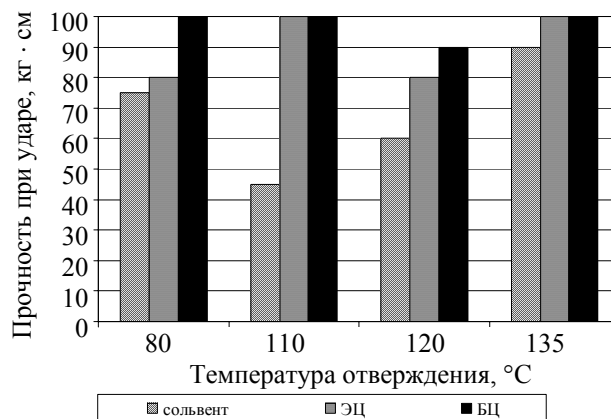


Рис. 3. Зависимость ударной прочности покрытия от температуры отверждения и используемых в составе растворителей

Заключение. Использование в составе меламиноалкидной композиции эпоксидного олигомера не приводит к ухудшению атмосферостойкости покрытий. Условия синтеза алкидных олигомеров в процессе получения полуфабрикатного меламиноалкидного лака МЛ-0159 для эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали пониженной температуры сушки должны обеспечивать высокую реакционную способность алкида – определенное содержание гидроксильных и карбоксильных групп, а также необходимую молекулярную массу и дисперсность смолы. Следует рекомендовать использовать при постановке на тип лака МЛ-0159 с высоким кислотным числом (8–12 мг NaOH/г) в заводских условиях не сольвент и уайт-спирит, а этилцеллозольв (или бутилцеллозольв). Это позволит получать покрытия с лучшими эксплуатационными характеристиками и стабилизирую-

вать высокофункциональную пленкообразующую систему эмали.

Литература

1. Изучение влияния изменения количественного и качественного состава пленкообразующей системы на свойства алкидных автоэмалей и покрытий на их основе / И. К. Лешинская [и др.] // Труды БГТУ, Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 72–76.

2. Эпоксисодержащая меламиналкидная эмаль с пониженной температурой сушки:

пат. 12400 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09D 167/00 / Н. Р. Прокопчук [и др.]; заявитель БГТУ; № а 20080738; заявл. 05.06.2008.

3. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 240 с.

4. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.613

Л. А. Оносова, доцент (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева);
О. В. Куис, ассистент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УРАЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В статье исследованы процессы пленкообразования и свойства уралкидных покрытий, полученных с использованием уралкидных олигомеров различного строения. Уралкидные олигомеры представляют собой гидроксилсодержащий сложный олигоэфир, модифицированный диизоцианатами (2,4-толуилендиизоцианат, изомерная смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов в соотношении 80 : 20 и гексаметилендиизоцианат). На основании измерений поверхностной твердости и объемной микротвердости покрытий показано, что процесс отверждения уралкидных олигомеров протекает неравномерно по объему пленки и зависит от ее толщины. Спектроскопическими методами была определена остаточная ненасыщенность полимерной пленки. Эти данные подтвердили механизм послойного развития процесса формирования покрытий и показали, что значительная часть двойных связей жирнокислотных остатков растительных масел остается неизрасходованной.

The article presents the results of the research of uralkyd coatings film-formation and properties. These coatings were obtained from uralkyd oligomers of different structure. The uralkyd oligomers used were hydroxyl-containing esters modified by the diisocyanates (such as 2,4-toluylenediisocyanate, isomeric mixture of 2,4- and 2,6-toluylenediisocyanates in the ratio of 80 : 20, and hexamethylenediisocyanate). The measuring of the surface hardness and solid microhardness of coatings has shown, that uralkyd oligomers condensation process runs irregularly in the film volume, and it also depends on film thickness. The spectroscopic method has been used for the determination of residual unsaturation. The data obtained has proved the mechanism of layer-by-layer film formation process. It has been shown that the most of double bonds of vegetable oils fatty acids residues is not consumed.

Введение. Значение полиуретановых пленкообразователей для лакокрасочных материалов постоянно возрастает благодаря комплексу ценных свойств. Рост популярности полиуретановых лакокрасочных материалов вполне объясним, т. к. покрытия на их основе отличаются исключительно высоким качеством: атмосферо-, водо-, хим-, абразиво-, морозо- и термостойкостью. Полиуретаны обладают превосходной адгезией к различным подложкам, включая металл, древесину, пластмассу, бетон, а также имеют отличный внешний вид. Наряду с уникальными эксплуатационными свойствами полиуретаны имеют еще одно неоспоримое достоинство: на их основе несложно изготовить экологически благоприятные лакокрасочные материалы, полностью удовлетворяющие современным санитарным нормам [1, 2].

Особое место среди полиуретановых систем занимают уралкидные композиционные материалы, представляющие собой модифицированные изоцианатами алкидные олигомеры. Уралкидные лакокрасочные материалы являются наиболее дешевыми и доступными среди полиуретановых систем различного типа. Технологичность при использовании, хорошая растворимость в углеводородных растворителях, высокие декоративные свойства делают их незаменимыми для защитно-декоративной отделки древесины [3, 4].

Вместе с тем ассортимент уралкидных материалов весьма ограничен и практически отсутствуют данные о процессах формирования качественных лакокрасочных покрытий на их основе.

Основная часть. В данной работе исследовали процессы пленкообразования уралкидных олигомеров при различных толщинах покрытий, а также изучали свойства покрытий на их основе. Уралкидные олигомеры представляют собой гидроксилсодержащий сложный олигоэфир (на основе соевого масла, пентаэритрита и фталевого ангидрида), модифицированный тремя различными типами диизоцианатов (ароматическими и алифатическим). Состав уралкидных олигомеров и их характеристики представлены в табл. 1.

Отверждение покрытий проводили на воздухе при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в присутствии свинцово-марганцево-кобальтового сиккатива. Толщина лаковых пленок составляла ($\pm 5\%$) 20,30 и 60 мкм. Процесс пленкообразования контролировался по изменению поверхностной твердости покрытия на маятниковом приборе ТМЛ-3 (по ГОСТ 5233-67) и объемной микротвердости на приборе ПМТ-3. Микротвердость оценивали по величине отпечатка при вдавливании недеформирующегося индикатора (алмазной призмы) в объем лакокрасочного покрытия. Полученные данные приведены на рис. 1–2. Для сравнения на рисунках приведены данные по процессам отверждения пентафталевого алкидного лака ПФ-060 при тех же толщинах покрытий.

Таблица 1

Состав и характеристики уралкидных олигомеров

Номер композиции	Состав уралкидных олигомеров		Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число по методу Гюбля, г I ₂ / 100 г	Содержание основного вещества, %	Условная вязкость (по ВЗ-4), с	Молекулярная масса
	Основной компонент	Модификатор					
1	Пентафталевый олигоэфир	2,4-Толуилендиизоцианат	5	45	50	150	5500
2	Пентафталевый олигоэфир	Изомерная смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата в соотношении 80 / 20	5	47	50	160	8800
3	Пентафталевый олигоэфир	Гексаметилендиизоцианат	5	45	50	150	4700

Как видно из рис. 1, поверхностная твердость покрытий на основе уралкидного олигомера № 1 при толщине пленки 20 мкм значительно возрастает в первые сутки и составляет ~ 0,50 усл. ед., затем в течение 7–8 сут она достигает величины ~ 0,68 усл. ед. и далее практически не изменяется. У покрытий толщиной 30 и 60 мкм нарастание поверхностной твердости происходит в течение 10–11 сут и составляет 0,6 и 0,48 усл. ед. соответственно.

Измерение объемной микротвердости покрытий, полученных в вышеуказанных условиях, показало (рис. 2), что при толщине пленки 20 мкм через 7 сут величина микротвердости покрытия составляет 135 МПа, а через 40 сут она увеличивается до 167 МПа и далее практически не изменяется. При увеличении толщины пленки до 30 мкм объемная микротвердость несколько снижается и через 40 сут составляет 130 МПа против 167 МПа при тол-

щине пленки 20 мкм. Особенно значительное снижение объемной микротвердости ($\approx 1,5$ раза) наблюдается при толщине 60 мкм и составляет 105 МПа через 40 сут.

Аналогичные зависимости изменения поверхностной твердости и объемной микротвердости во времени наблюдаются и для покрытий на основе уралкидных олигомеров № 2 и № 3.

Для композиции № 3 значения поверхностной твердости значительно ниже, чем для композиций № 1 и № 2, т. к. в структуру уралкидного олигомера ввели алифатическое элементарное звено $-\text{CH}_2-$.

Следовательно, формирование покрытий на основе уралкидных олигомеров в присутствии сиккатива не заканчивается в течение 7 сут, а продолжается минимум 40 сут, в то время как у алкидных олигомеров (лак ПФ-060) этот процесс во времени сильно отстает (рис. 1–2).

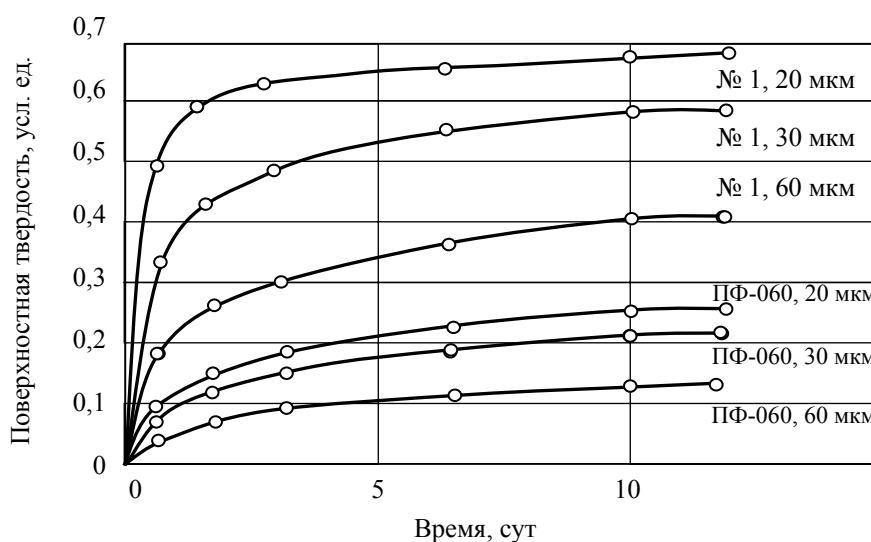


Рис. 1. Изменение поверхностной твердости покрытий на основе композиции № 1

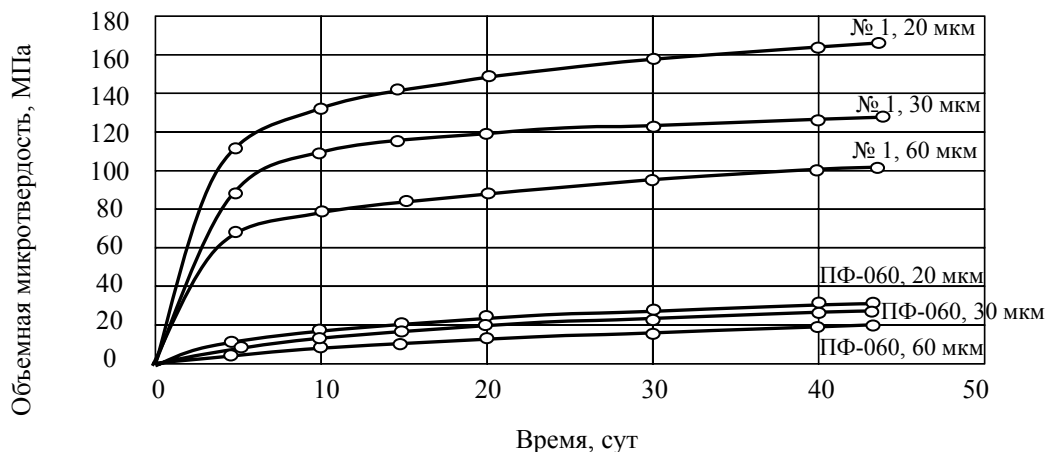
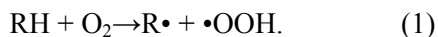


Рис. 2. Изменение объемной микротвердости покрытий на основе композиции № 1

Причем у всех исследованных композиций нарастание объемной микротвердости и достижение ее постоянной величины происходит значительно медленнее, чем увеличение поверхностной твердости, что обусловлено неравномерностью протекания процессов отверждения по объему пленки в зависимости от ее толщины. Такой характер зависимости связан с особенностями структурирования уралкидных олигомеров [5].

Пленкообразование уралкидных олигомеров, как и алкидных, является процессом окислительной полимеризации, которая происходит в тонких слоях пленки (20–60 мкм), что накладывает свои особенности на ее протекание [5].

Начальный период времени в жидкой пленке характеризуется быстрым поглощением кислорода. В это время протекают преимущественно реакции молекулярного кислорода с α -метиленовыми группами жирнокислотных остатков триглицеридов масел (в данном случае соевого масла, содержащего триглицериды линолевой и олеиновой кислот), в результате которых происходит изомеризация двойных связей, образование и распад гидропероксидов:



Продуктом (2) вновь является радикал $ROO\cdot$. Он вступает в последующую реакцию, при которой отщепляется атом водорода от другой α -метиленовой группы, в результате чего образуется гидропероксид и радикал, идентичный исходному:



Образовавшийся гидропероксид неустойчив и разлагается с образованием радикалов, инициирующих цепь:



Поскольку в ходе реакций происходит накопление свободных радикалов ($R\cdot$; $RO\cdot$; $ROO\cdot$), процесс представляет собой разветвленную цепную реакцию, происходящую в объеме пленки. Этим и объясняется нарастание объемной микротвердости покрытия в течение длительного времени (до 40 сут), в то время как изменение поверхностной твердости заканчивается за 7–8 сут.

Однако структура трехмерного покрытия, образующегося при пленкообразовании, неоднородна по толщине, что обусловлено разными условиями формирования пленки в различных слоях. Так как окислительная полимеризация развивается в условиях диффузии кислорода в среду с непрерывно меняющейся вязкостью, возникающий при этом градиент концентрации кислорода по толщине пленки вызывает послойное различие в течение процесса [6].

На начальных стадиях процесса чрезвычайно развита поверхность контакта пленки с кислородом воздуха, что обеспечивает протекание окисления в кинетическом режиме, когда скорость диффузии кислорода больше скорости расходования его в пленке. При этом образуются в основном поперечные связи типа $-C-O-C-$ и $-C-O-O-C-$. Относительная доля различных реакций определяется содержанием кислорода в системе. В период гелеобразования в пленке происходит увеличение вязкости системы, диффузия кислорода в пленку затрудняется, поэтому в ходе процесса пленкообразования в слоях, удаленных от поверхности, происходит постепенное обогащение трехмерного продукта структурными фрагментами, в которых молекулы связаны посредством связей $-C-C-$.

Таким образом, верхние (наружные) слои обогащены сетчатым полимером, в котором

преобладают межмолекулярные связи $-C-O-O-C-$ и $-C-O-C-$, а внутренние слои полимером с межмолекулярными связями $-C-C-$. Причем с увеличением толщины формирующейся пленки доля полимеров с межмолекулярными связями $-C-C-$ возрастает из-за затруднения диффузии кислорода внутрь толстой пленки.

Для оценки процесса формирования покрытия на основе уралкидных олигомеров по толщине пленки нами был использован спектроскопический метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) верхнего и нижнего слоев полимерной пленки и оценено содержание двойных связей в этих слоях. Остаточную ненасыщенность отвержденной уралкидной пленки определяли по полосе поглощения двойных связей жирнокислотных остатков ($CH=CH$) при 978 см^{-1} . Содержание связей $-C-C-$ определяли по полосе поглощения 1000 см^{-1} . Накопление в верхнем и нижнем слоях отвержденного покрытия связей $-C-O-O-C-$, оценивали по полосам поглощения 815 см^{-1} и 878 см^{-1} . В качестве внутреннего стандарта использовали значение оптической плотности полосы поглощения ароматического кольца эфира фталевой кислоты при 745 см^{-1} [7, 8]. Величины соотношений D_{978} / D_{745} , D_{1000} / D_{745} , D_{878} / D_{745} , D_{815} / D_{745} использовали как количественную характеристику остаточной ненасыщенности содержания связей $-C-C-$ и $-C-O-O-C-$ соответственно (табл. 2). Увеличение этих соотношений характеризует процесс накопления соответствующих групп в уралкидном покрытии.

Как видно из табл. 2, степень ненасыщенности повышается с 1,55 до 1,94 в ниж-

них слоях пленки при увеличении толщины покрытия. Эти данные свидетельствуют о том, что значительная часть двойных связей жирнокислотных остатков масел в процессе пленкообразования уралкидного олигомера остаются неизрасходованными, по-видимому, из-за быстрого нарастания вязкости в пленке. Также данные табл. 2 показывают, что в нижних слоях пленки образуются продукты, содержащие преимущественно связи $-C-C-$ (отношение оптических плотностей D_{1000} / D_{745} составляет 1,43 и 1,88 для верхнего и нижнего слоя соответственно), а в верхних слоях связи $-C-O-O-C-$, о чем свидетельствует снижение соотношений D_{815} / D_{745} и D_{878} / D_{745} при переходе от верхнего слоя к нижнему.

В рамках данной работы было изучено влияние типа уралкидного олигомера на физико-механические свойства покрытий. Все исследуемые покрытия были испытаны по соответствующим ГОСТам. Полученные результаты показали (табл. 3), что свойства покрытий определяются строением модифицирующего блока уралкидных олигомеров. Использование в качестве модификатора гексаметилендиизоцианата не оказывает влияния на поверхностную твердость покрытий в сравнении с лаком ПФ-060, но увеличивает адгезионную прочность и износостойкость покрытий. При применении ароматических диизоцианатов наблюдается увеличение физико-механических свойств уралкидных покрытий, так поверхностная твердость увеличивается от 0,24 усл. ед. (для лака ПФ-060) до 0,65 усл. ед. (для уралкидных олигомеров), адгезионная прочность от 0,2 МПа до ~0,37 МПа соответственно (табл. 3).

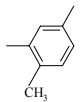
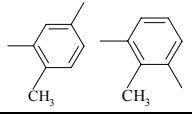
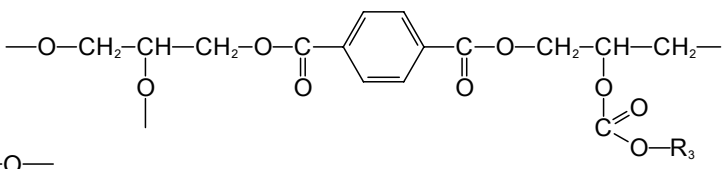
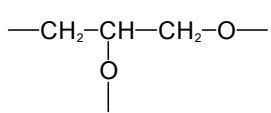
Таблица 2

Зависимость величин остаточной ненасыщенности, содержания связей $-C-C-$ и $-C-O-O-C-$ от толщины уралкидного олигомера

Отношение оптических плотностей		Наименование слоя	Толщина покрытия, мкм	
			20	30
$-CH=CH-$	D_{978} / D_{745}	Верхний	1,19	1,25
		Нижний	1,55	1,94
$-C-O-O-C-$	D_{815} / D_{745}	Верхний	0,38	0,40
		Нижний	0,33	0,37
	D_{878} / D_{745}	Верхний	0,50	0,53
		Нижний	0,44	0,50
$-C-C-$	D_{1000} / D_{745}	Верхний	1,43	1,58
		Нижний	1,88	2,37

Таблица 3

Физико-механические свойства покрытий на основе уралкидных олигомеров

Композиция	Строение блока R уралкидных олигомеров $R_1-O-C(=O)-N(H)-R-N(H)-C(=O)-O-R_2$	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность			Адгезионная прочность, МПа	Износостойкость, кг/м
			при изгибе, мм	при ударе, см	при разрыве, МПа		
Алкидный олигомер ПФ-060		0,24	1	50	6,3	0,2	0,25
Композиция № 1		0,65	1	50	8,9	0,31	0,60
Композиция № 2		0,65	1	50	8,9	0,37	0,61
Композиция № 3	$-(CH_2)_6-$	0,26	1	50	4,3	0,30	0,56
Где R_1 :  R_2 :  R_3 – жирнокислотный остаток соевого масла							

Заключение. Полученные в данной работе результаты показали, что при пленкообразовании уралкидных олигомеров на воздухе увеличение толщины пленки замедляет процессы формирования равномерно отвержденного олигомера по всей толщине покрытия.

Это отрицательно сказывается на качественных и эксплуатационных характеристиках покрытий. Поэтому технологически целесообразно уралкидные материалы наносить толщиной не более 20–30 мкм в один слой.

Все исследованные покрытия имеют высокую эластичность (1 мм по ШГ-1) и прочность при ударе (50 см). По износостойкости покрытия на основе модифицированных уралкидных олигомеров превышают традиционные алкидные в ≈ 3 раза, что позволяет их использовать в условиях повышенных механических нагрузок.

Литература

1. Изменение на рынке синтетических смол в Европе // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 1. – С. 8–10.
2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям /

Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.

3. Гербер, В. Д. Перспективы развития лакокрасочных материалов и технологий для отделки древесины / В. Д. Гербер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 7. – С. 58.

4. Посеньчук, Е. И. Полиуретановые лакокрасочные материалы и системы покрытий на их основе / Е. И. Посенчук, Е. Д. Быков, В. А. Ямский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 7. – С. 27.

5. Могилович, М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования / М. М. Могилович. – Л.: Химия, 1977. – 176 с.

6. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ / И. С. Охрименко, В. В. Верхованцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

7. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Н. Дехант [и др.]. – М.: Химия, 1976. – 466 с.

8. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.633.263.3

А. В. Николайчик, ассистент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); О. И. Овчинников, студент (БГТУ)

ВЫБОР СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОДОБАВОК В НЕПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Настоящее исследование посвящено вопросам разработки способов введения углеродных нанотрубок в лакокрасочные материалы и выбору оптимального способа наномодификации. Для облегчения проникновения и достижения равномерного распределения дисперсных наночастиц в лакокрасочных материалах и покрытиях были использованы процессы поверхностной обработки нанотрубок в сочетании с современной диспергирующей техникой.

The given research is devoted to questions of development of ways of introduction carbon nanotubes in varnish paint and varnish materials of industrial production and a choice optimum. For maintenance of dispersiveness and uniform distribution nanoparticles in paint and varnish materials used processing a surface nanotubes in a combination to application modern ultrasonic technics.

Введение. Создание лакокрасочных материалов (ЛКМ), содержащих углеродные наночастицы, требует выполнения особых технологических мер для обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ.

Введение нанодобавок в лаковые лакокрасочные материалы, не содержащие пигменты, наполнители и другие вспомогательные добавки, позволяет установить наиболее точное влияние способа внедрения наночастиц в ЛКМ на их структуру и свойства.

В связи с этим цель работы – разработать способы введения углеродных нанотрубок марки «Суспензия» в непигментированные ЛКМ и выбрать оптимальный для достижения наилучших свойств модифицируемых материалов и покрытий.

Основная часть. В качестве основных объектов исследования – непигментированных лакокрасочных систем – были выбраны современные алкидные лаки, широко используемые в настоящее время в лакокрасочной промышленности (табл. 1).

Разработанные в ходе исследований способы введения углеродных нанодобавок направ-

лены на максимально возможное исключение агрегации наночастиц и реализацию более равномерного распределения нанодобавок неорганической природы в полимерной матрице лакокрасочного материала.

Важным фактором, определяющим эффективность взаимодействия пленкообразующего с углеродными нанотрубками, является использование современной диспергирующей техники и режим приготовления нанокompозиции в диссольтвере. В связи с этим было проведено исследование по оптимизации условий составления нанокompозиций в диссольтвере Dispermat: времени смешения и частоте вращения фрезерной мешалки.

В результате варьирования времени составления композиции на диссольтвере (15–60 мин) было замечено, что, независимо от рода пленкообразующего, с увеличением продолжительности составления нанокompозиции повышается вязкость системы, что отрицательно сказывается на условиях формирования тонкого слоя, приводит к ухудшению розлива и увеличению толщины покрытия (рис. 1).

Таблица 1

Непигментированные алкидные ЛКМ

Обозначение ЛКМ	Тип	Стандарт	Предприятие-изготовитель
ПФ-060	Алкидный пентафтале- вый лак холодной сушки	ТУ 6-10-612-76 с изм. № 9	ОАО «Лакокраска», г. Лида
Алкидаль	Уралкидный лак холод- ной сушки	–	Фирма Bayer, Германия
МЛ-0159	Меламиноалкидный лак горячей сушки ($T = 120^{\circ}\text{C}$, 30 мин)	СТП 10-98	ОАО «Лакокраска», г. Лида

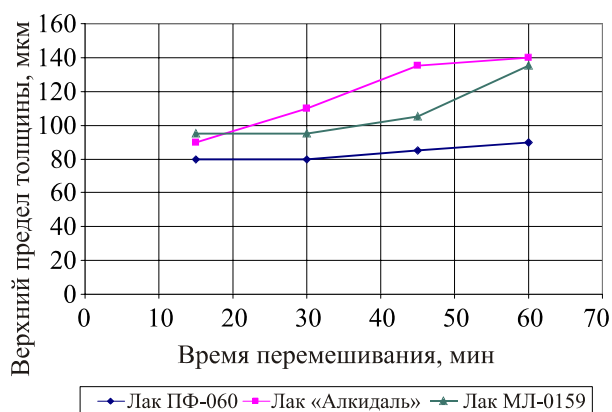


Рис. 1. Влияние времени диспергирования на толщину лаковых покрытий, содержащих 0,05 мас. % УНТ «Суспензия»

В свою очередь, указанные явления влияют на характер структурообразования материала, способствуя формированию менее совершенной недоотвержденной сетчатой структуры полимера, о чем свидетельствует снижение твердости покрытия при увеличении продолжительности перемешивания (рис. 2). Другие физико-механические и адгезионные характеристики покрытий не зависят от продолжительности совмещения нанодобавки с ЛКМ.

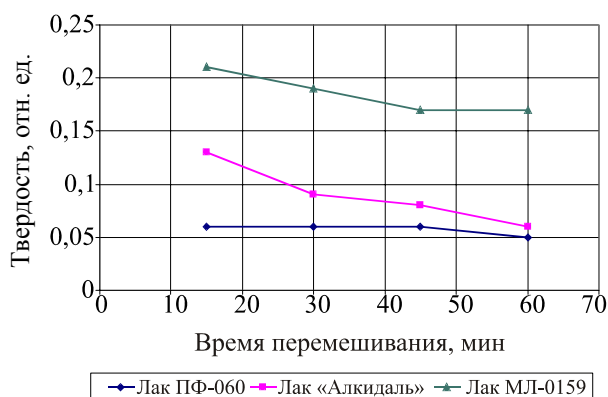


Рис. 2. Влияние времени диспергирования на твердость лаковых покрытий, содержащих 0,05 мас. % УНТ «Суспензия»

В связи с установленным эффектом, а также с целью экономии энерго-временных затрат на составление нанокомпозиционных материалов рекомендуется проводить перемешивание в диссольтвере в течение 15 мин.

Кроме времени перемешивания, представляло интерес оптимизировать частоту вращения фрезерной мешалки диссольтвера. Предположительно, опираясь на условную вязкость испытуемых материалов, был определен диапазон варьирования частоты вращения мешалки, составляющий от 1000 до 3000 об/мин при постоянном времени перемешивания 15 мин, результаты которого приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что зависимости твердости, адгезии и ударной прочности адгезированных меламиналкидных пленок от частоты вращения мешалки имеют ярко выраженный экстремальный характер с оптимумом показателей, соответствующем скорости перемешивания 2000 об/мин.

Таким образом, совмещение тонкодисперсных частиц углеродных нанотрубок с лакокрасочным материалом достигает наивысшей эффективности при проведении процесса перемешивания при частоте вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин в течение 15 мин. Дисперсность углеродных добавок нанометрического диапазона оказывает существенное влияние на проявление уникальных свойств у лакокрасочных материалов и покрытий. В связи с этим для разрушения агрегатов частиц углеродных нанотрубок представляло интерес исследовать возможность и определить целесообразность использования современной ультразвуковой техники при составлении лакокрасочных нанокомпозиций.

Немаловажным фактором в данном исследовании являлся выбор растворителя, который основывался на способности совмещаться с пленкообразующим лакокрасочного материала и другими растворителями, входящими в состав каждой из рассматриваемых промышленно производимых лакокрасочных систем.

Таблица 2

Влияние частоты вращения фрезерной мешалки на физико-химические свойства меламиналкидных пленок МЛ-0159, модифицированных 0,05 мас. % УНТ «Суспензия»

Частота вращения мешалки диссольтвера, об/мин	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более
1000	0,19	0	15	85	1
2000	0,21	0	20	100	1
2500	0,19	0	17	75	1
3000	0,18	0	13	70	1

Известно, что растворители играют большую роль в процессе пленкообразования и, если они подобраны неправильно, лакокрасочная пленка получается с различными дефектами, и оптимальные свойства системы не достигаются [1].

С одной стороны, было интересно проверить влияние диспергирования нанотрубок в ацетоне, одном из наиболее легколетучих растворителей, и обладающем, вместе с тем, высокой растворяющей способностью по отношению к алкидным полимерам. С другой стороны, представляла интерес реализация введения углеродных наноматериалов, предварительно диспергированных ультразвуковыми волнами в базовом растворителе, количественно преобладающем в промышленной рецептуре лакокрасочного материала. Так, для алкидного лака марки ПФ-060 и уралкидного лака «Алкидаль» этим растворителем являлся уайт-спирит, а для меламиноалкидного лака марки МЛ-0159 – сольвент.

Разработанные в ходе исследований способы введения УНТ с использованием и без применения ультразвуковой диспергирующей техники приведены в табл. 3.

Полученные нанокомпозиции, содержащие 0,05 мас. % углеродных нанотрубок марки «Суспензия», наносили на металлические поверхности (стальные и жестяные) методом облива и формировали покрытия либо в естественных условиях (для лаков ПФ-060 и «Алкидаль»), либо при температуре $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ (для

лака МЛ-0159). Полученные таким образом покрытия были подвергнуты ряду испытаний, основные результаты которых приведены в табл. 4.

Результаты исследования показывают, что так называемое «распускание» наночастиц в «правильном» растворителе путем обработки смеси ультразвуком способствует формированию покрытий с повышенными адгезионными и прочностными свойствами.

Следует отметить, что тип пленкообразующего вещества оказывает существенное влияние на выбор растворителя. Например, диспергирование углеродных нанотрубок в ацетоне целесообразно при модификации алкидных и уралкидных лакокрасочных материалов и в то же время противопоказано для меламиноалкидных. Введение УНТ данным способом повышает адгезию пентафталевого покрытия более чем в 2,5 раза, что примерно в 1,5 раза превышает адгезию покрытия, полученного из ПФ-060 обычным смешением. Подобная модификация алкидно-уретанового материала позволяет добиться увеличения не только адгезионных свойств (в 2 раза), но и прочности при ударе с 50 до 100 см. Вместе с тем диспергирование углеродных нанотрубок в ацетоне при модификации меламиноалкидного лака снижает ударную прочность покрытия (в 2 раза). Это обусловлено сложной многокомпонентной рецептурой промышленного лака МЛ-0159.

Таблица 3

Способы введения УНТ

Наименование способа введения нанодобавок	Технология способа введения нанодобавок
Обычное смешение («Смешение»)	Лакокрасочные композиции, содержащие нанотрубки, получают путем введения в промышленно производимые ЛКМ расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием суспензии в течение 15 мин на диссольвере Dispermat при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин при комнатной температуре
Введение УНМ в виде суспензии в растворителе с использованием ультразвука («Ультразвук»)	Углеродные нанотрубки вводят в промышленно производимый лакокрасочный материал в виде суспензии УНМ в растворителе. Расчетное количество углеродных нанотрубок помещают в ячейку ультразвуковой ванны Bandeline Sonorex, туда же приливают необходимое количество растворителя (10% от массы ЛКМ). Полученную смесь подвергают диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 15 мин при комнатной температуре. Суспензию УНТ в растворителе добавляют к необходимому количеству базового ЛКМ и перемешивают в диссольвере Dispermat в течение 15 мин при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин при комнатной температуре

Таблица 4

Физико-химические свойства лакокрасочных покрытий, содержащих углеродные нанотрубки марки «Суспензия»

Наименование способа введения УНТ	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более
Лак ПФ-060					
Без УЗ	0,06	0	40	100	1
В ацетоне	0,04	0	65	100	1
В уайт-спирите	0,06	0	30	100	1
Лак «Алкидаль»					
Без УЗ	0,13	0	15	85	1
В ацетоне	0,06	0	33	100	1
В уайт-спирите	0,12	0	40	100	1
Лак МЛ-0159					
Без УЗ	0,21	0	20	100	1
В ацетоне	0,12	0	23	50	1
В сольвенте	0,10	0	25	100	1

По всей видимости, ацетон в смеси с базовыми растворителями и разбавителями для данной марки лака образует предельно сложную смесь, действие которой вызывает появление дефектов в пленке – «оспин». В связи с этим для получения нанокомпозиций на основе меламиналкидного лака рекомендуется использовать внедрение углеродных нанотрубок, «распускаемых» в сольвенте. Данный способ модификации МЛ-0159 углеродными наночастицами позволяет увеличивать адгезию меламиналкидного покрытия на 20% в сравнении со способом без использования ультразвуковой обработки нанотрубок.

Закключение. Таким образом, применение УЗ-техники при получении лаковых нанокомпозиционных материалов приводит к более интенсивному диспергированию УНТ, облегчению проникновения их в матрицу ЛКМ, образованию более сильной адгезионной связи нанодобавки с пленкообразователем и, как следствие, формированию покрытий с повышенными адгезионными и прочностными свойствами.

Однако диспергирование частиц нанотрубок в растворителе при помощи ультразвука является сравнительно длительной и дорогой операцией, поэтому в случае, если основополагающей целью процесса производства нанокомпозиций является максимально возможное снижение его продолжительности и себестоимости, рекомендуется вводить нанотрубки без предварительного измельчения их ультразвуком в среде растворителя.

Таким образом, установлено, что при наличии возможности некоторого удорожания процесса производства ЛКМ наиболее эффективной дезагрегации наночастиц можно добиться

путем ультразвуковой обработки суспензии углеродного наноматериала.

Осуществлен подбор «правильных» растворителей для составления суспензий углеродных нанотрубок. Выявлено, что для модификации алкидных и уралкидных ЛКМ при помощи ультразвука целесообразно «распускать» УНТ марки «Суспензия», обладающие определенной гидрофильностью, в полярном ацетоне. Для меламиналкидных лака МЛ-0159, рецептура которого состоит из большого количества растворителей и разбавителей, введение нового компонента – ацетона – приводит к появлению дефектов пленки («оспин») и снижению эксплуатационных характеристик формируемых покрытий. Поэтому для модификации меламиналкидных лаков рекомендуется способ «распускания» УНТ в базовом, согласно рецептуре, растворителе – сольвенте.

Оптимизированы технологические процессы получения лакокрасочных материалов, содержащих наночастицы, для достижения наилучшего сочетания свойств лакокрасочных материалов и покрытий и стоимости процесса их изготовления.

Результаты настоящего исследования позволяют выбрать наиболее подходящий способ и условия введения углеродных нанотрубок для конкретной рассматриваемой лакокрасочной системы, ориентируясь на род пленкообразующего вещества и других компонентов, входящих в рецептуру ЛКМ.

Литература

1. Четфилд, Х. В. Лакокрасочные покрытия / Х. В. Четфилд. – М.: Химия, 1968. – 640 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.633.263.3

А. В. Николайчик, ассистент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); Т. А. Шпигель, студентка (БГТУ); И. В. Николайчик, студентка (БГТУ)

НОВЫЕ ГРУНТОВОЧНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Настоящее исследование посвящено вопросам расширения ассортимента грунтовочных лакокрасочных материалов с улучшенными технологическими свойствами для создания покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Цель работы достигалась путем модификации промышленно производимых алкидных грунтовок синтетической добавкой – углеродными нанотрубками марки «Суспензия». Подобраны оптимальные концентрации модификатора для достижения наилучших свойств материалов и покрытий и установлено влияние содержания нанодобавки и способа ее введения в грунтовки на их свойства.

The given research is directed on expansion of assortment of priming paint and varnish materials with the improved technological properties for creation of coverings with the increased operational characteristics. The purpose of work was reached achieved by updating alkyd first coats of industrial production by the synthetic additive – carbon nanotubes marks «Suspension». Optimum concentration of the modifier are picked up and dependence technological and characteristics of materials and coverings from the contents of the modifier and a way of its introduction in first coats is established.

Введение. Введение углеродных нанотрубок интенсивной черной окраски в пигментированные лакокрасочные материалы приводит к некоторому изменению цвета и снижению яркости покрытия. Наиболее остро данная проблема стоит при создании покрывных материалов, а именно эмалей. В связи с этим разработка грунтовочных лакокрасочных материалов, содержащих наночастицы, выгодно отличается от получения нанокомпозиционных материалов на основе эмалей по причине того, что незначительное изменение цвета грунтовок при модификации их углеродными нанодобавками не требует необходимости дополнительной колеровки лакокрасочного материала.

Цель работы – создание грунтовочных лакокрасочных композиций, содержащих углеродные нанотрубки, с улучшенными технологическими свойствами для формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками и изучение влияния количественного содержания модификатора и способа его введения на свойства грунтовок и грунтов.

Основная часть. Цель данного исследования достигалась путем модификации алкидных грунтовочных материалов синтетической добавкой отечественного производства с повышенной поверхностной активностью и структурообразующими свойствами – углеродными нанотрубками (УНТ) марки «Суспензия».

Совмещение тонкодисперсных наночастиц неорганической природы с органополимерной матрицей грунтовочного материала и составление нанокомпозиции представляет определенную сложность, поэтому создание грунтовочных лакокрасочных материалов потребовало выполнения особых технологических мер для

обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ.

На основании разработанных в ходе предыдущих исследований способов введения углеродных нанодобавок в лакокрасочные композиции были выбраны два наиболее оптимальных способа введения углеродных наноматериалов в ЛКМ, по которым осуществлялось составление грунтовочных систем, содержащих нанотрубки. Первый способ получения грунтовок основывался на введении углеродных нанодобавок обычным смешением в диссольтвере. Второй способ составления грунтовок, содержащих наночастицы, включал дополнительную стадию предварительного диспергирования углеродных наночастиц в подходящем растворителе с использованием ультразвуковой техники. Технология получения наногрунтовок различными способами приведена в табл. 1.

Составленные грунтовочные лакокрасочные композиции наносили на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп) и жестяные (черная полированная жесть) подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Нанесение материалов на окрашиваемую поверхность осуществлялось методом облива. Отверждали композиции либо в естественных условиях (грунтовочные композиции на основе алкидной импортной грунтовки Agrohel фирмы Helios, Словения), либо в термощкафу при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ (грунтовочные композиции на основе алкидной глифталевой отечественной грунтовки ГФ-0119 ОАО «Лакокраска», г. Лида). Толщина сформированных покрытий составляла 25–35 мкм.

Сформированные грунты были подвергнуты испытаниям на определение ряда

эксплуатационных характеристик в соответствии со стандартами, действующими на территории Республики Беларусь.

Результаты определения адгезионных и физико-механических показателей покрытий, содержащих наночастицы, на основе грунтовки горячей сушки ГФ-0119 и немодифицированного грунта приведены в табл. 2.

Установлено, что модификация алкидной глифталевой грунтовки ГФ-0119 (ОАО «Лакокраска», г. Лида) способствует значительному увеличению адгезии (в 2–5 раз). Сравнение свойств модифицированных различными способами грунтов показало, что при наличии воз-

можности удорожания процесса производства грунтовочных ЛКМ наиболее эффективной агрегации наночастиц и, как следствие, получения грунтовочных покрытий с более высокими адгезионными свойствами можно добиться путем ультразвуковой обработки суспензии УНТ в ацетоне.

Так, если сравнить адгезию глифталевых покрытий с концентрацией добавки УНТ 0,2 мас. %, полученной с использованием ультразвуковой обработки и без нее, то в первом случае значение данного показателя по методу решетчатых надрезов с обратным ударом выше в 2 раза (70 и 35 см соответственно).

Таблица 1

Способы введения УНМ в грунтовки

Наименование способа	Технология способа введения УНМ в ЛКМ
Обычное смешение («Смешение»)	Грунтовочные композиции, содержащие нанотрубки, получали путем введения в промышленно производимые грунтовки расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием в течение 15 мин на диссольвере Dispermat при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин при комнатной температуре
Введение УНМ в виде суспензии в ацетоне с использованием ультразвука («Ультразвук»)	Углеродные нанотрубки вводили в промышленно производимые грунтовки в виде суспензии УНМ в ацетоне. Расчетное количество углеродных нанотрубок помещали в ячейку ультразвуковой ванны Bandeline Sonorex, туда же приливали необходимое количество ацетона (10% от массы ЛКМ). Полученную смесь подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 15 мин при комнатной температуре. Суспензию УНТ в ацетоне добавляли к необходимому количеству базовой грунтовки и перемешивали в диссольвере Dispermat в течение 15 мин при комнатной температуре при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин

Таблица 2

Технические свойства грунтов, содержащих нанотрубки, на основе грунтовки ГФ-0119

Содержание УНТ, мас. %	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл	Адгезия, см
0	0,12	100	1	2	15
«Смешение»					
0,025	0,11	100	1	2	15
0,05	0,11	100	1	2	15
0,1	0,07	100	1	1	35
0,2	0,06	100	1	1	35
0,3	0,06	100	1	2	15
«Ультразвук»					
0,025	0,13	100	1	1	30
0,05	0,07	100	1	1	45
0,1	0,07	100	1	1	45
0,2	0,08	100	1	0	70
0,3	0,09	100	1	0	80

Наиболее эффективное модифицирующее влияние наночастиц проявляется при введении малого («допингового») количественного содержания нанодобавки (0,1–0,2 мас. %). По всей видимости, содержание нанотрубок в количестве 0,2 мас. % является своеобразным порогом, превышение которого приводит к тому, что наноразмерный модификатор перестает функционировать как наночастица и приобретает поведение классического наполнителя.

Влияние количественного содержания наномодификатора на адгезионные и другие свойства грунтов, изготовленных по способу «Ультразвук», имеет несколько иной характер, нежели экстремальные зависимости свойств покрытий, полученных по способу «Смешение». Увеличение дозировки УНТ приводит к закономерному повышению адгезионной прочности покрытий, изготовленных с применением ультразвуковой техники. В связи с этим определение оптимальной концентрации нанодобавки затруднено и ограничивается лишь себестоимостью процесса изготовления наногрунтовок.

Как известно, режим отверждения покрытий оказывает существенное влияние на структуру и свойства лакокрасочных покрытий, в том числе и грунтов. В связи с этим представляло интерес исследовать поведение углеродных нанотрубок в алкидных грунтовочных системах холодной сушки.

Сформированные в естественных условиях наногрунты на основе алкидной грунтовки Agrohel фирмы Helios (Словения) были подвергнуты ряду испытаний, основные из которых – физико-механические и адгезионные характеристики – приведены в табл. 3.

Результаты модификации импортной грунтовки Agrohel показывают, что углеродные

нанотрубки оказывают различное влияние на свойства алкидного грунта холодной сушки в зависимости от способа изготовления грунтовки. Применение лишь диссольвера для составления наноконпозиции обеспечивает максимальное увеличение адгезии на 53% и ударной прочности в 2 раза. В то же время использование оптимальной концентрации углеродных нанотрубок в рецептуре Agrohel, изготовленной с использованием ультразвуковой техники, приводит к повышению прочности покрытия при ударе в 2,5 раза при неизменном показателе адгезии.

Обладая ценными техническими характеристиками, алкидные грунтовочные материалы имеют недостаток, который заключается в значительном времени их высыхания. В связи с этим возникла необходимость проверить возможность углеродных нанодобавок ускорять процесс пленкообразования грунтовок.

Продолжительность высыхания грунтовочных материалов на основе ГФ-0119 при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ и импортной грунтовки Agrohel в естественных условиях в зависимости от концентрации модификатора и способа изготовления грунтовок приведена в табл. 4–5.

Независимо от марки грунтовки и способа составления наноконпозиции введение углеродных нанотрубок в исследованном количественном диапазоне снижает время отверждения покрытия. Необходимо отметить значительность эффекта ускорения формирования грунтов на базе Agrohel. Так, введение лишь 0,05 мас. % УНТ, предварительно обработанных ультразвуком, способствует снижению времени высыхания более чем в 2 раза.

Таблица 3

Технические свойства грунтов, содержащих нанотрубки, на основе грунтовки Agrohel

Содержание УНТ, мас. %	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл	Адгезия, см
0	0,22	4	1	2	13
«Смешение»					
0,025	0,20	5	1	1	17
0,05	0,21	8	1	1	17
0,1	0,21	6	1	1	17
0,2	0,16	7	1	1	20
0,3	0,21	5	1	1	18
«Ультразвук»					
0,025	0,28	7	1	4	13
0,05	0,21	10	1	2	13
0,1	0,21	10	1	2	13
0,2	0,14	10	1	2	13
0,3	0,14	10	1	2	13

Таблица 4

Продолжительность высыхания грунтовок на основе промышленной ГФ-0119 до степени 3

Способ «Смешение»		Способ «Ультразвук»	
Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания, мин	Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания, мин
0	35	0	35
0,025	25	0,025	31
0,05	25	0,05	31
0,1	25	0,1	31
0,2	25	0,2	27
0,3	25	0,3	25

Таблица 5

Продолжительность высыхания грунтовок на основе промышленной Agrohel до степени 2

Способ «Смешение»		Способ «Ультразвук»	
Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания	Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания
0	3 ч 10 мин	0	3 ч 10 мин
0,025	1 ч 45 мин	0,025	1 ч 20 мин
0,05	1 ч 45 мин	0,05	1 ч 20 мин
0,1	1 ч 45 мин	0,1	1 ч 20 мин
0,2	1 ч 45 мин	0,2	1 ч 20 мин
0,3	1 ч 45 мин	0,3	1 ч 20 мин

Известно, что для некоторых химических реакций углеродные нанотрубки являются катализаторами [1]. Поэтому каталитическое действие УНТ на процесс формирования алкидных грунтов не вызывает удивления. По всей видимости, наблюдается ускорение пространственного сшивания в результате катализирующего действия металлов (кобальта, железа и никеля), присутствующих в небольших количествах в составе нанотрубок, на реакции межмолекулярного взаимодействия.

Заключение. Таким образом, модификация промышленных грунтовок алкидной природы малыми количествами (0,025–0,1 мас. %) угле-

родных нанотрубок позволяет получать грунтовочные материалы и покрытия с улучшенными технологическими, адгезионными и физико-механическими характеристиками. Путем варьирования количественного содержания углеродных нанотрубок и способа их введения в грунтовку можно регулировать технические свойства системы покрытий с применением одних и тех же покрывных материалов.

Литература

1. Пул, Ч. П. Нанотехнологии / Ч. П. Пул. – М.: Техносфера, 2005. – 335 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.621.633:667.629.32

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

ВЛИЯНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СИККАТИВОВ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА

Статья посвящена установлению специфики поведения первичных сиккативов при отверждении алкидно-стирольного олигомера. В качестве первичных сиккативов использованы наиболее распространенные монометалльные сиккативы на основе 2-этилгексанкарбоновой кислоты: октоат кобальта, марганца и свинца. Влияние первичных сиккативов на процессы формирования покрытий изучено по степени отверждения, которую в свою очередь оценивали по изменению относительной твердости и йодного числа, а также по содержанию гель-фракции в непигментированных пленках. Проведена оценка плотности химических узлов сформированной трехмерной сетки по изотермам сорбции азота непигментированных пленок. В результате проведенных исследований осуществлен выбор наиболее каталитически активного первичного сиккатива, который соответствует необходимым требованиям.

Article is devoted to determination of initial dryer behaviour on curing of alkyd-styrene oligomer. The most widespread monometal dryers on a base of 2-ethylhexanecarboxylic acid: cobalt-, manganese- and lead-octoate are used as initial dryers. Influence the initial dryers on processes of formation of coverings is investigated on a degree curing, which studied on change of relative hardness and iodine number, and also on the contents of gel-fraction in no pigmented films. The estimation of density of chemical units of the generated three-dimensional grid on nitrogen persorption isotherms of the no pigmented films is carried out. The choice of the most catalytical active initial dryers is carried out as a result of researches.

Введение. В последнее время крупные машиностроительные заводы все больше обращают внимание на эмали и грунтовки с высокими физико-механическими показателями покрытий, формирование которых происходит в естественных условиях, что позволяет экономить энергоресурсы на стадии получения лакокрасочных покрытий. Ассортимент белорусских лакокрасочных материалов естественного отверждения достаточно широк, но время, необходимое для формирования покрытий, может достигать нескольких суток, что не позволяет использовать их в заводских условиях. Поэтому существует потребность в создании отечественных лакокрасочных материалов, которые позволят машиностроительным заводам без дополнительных затрат (новые окрасочные линии, изменение существующей технологии) перейти на краски естественного отверждения, формирующие покрытия, по качеству не уступающие покрытиям горячего отверждения.

Основная часть. Разработка быстросохнущих промышленных лакокрасочных материалов (грунтовок) воздушной сушки возможна только при использовании высококачественных пленкообразователей, тщательном подборе всех компонентов рецептуры и подробного исследования их комплексного влияния.

В качестве пленкообразователя для грунтовок выбран алкидно-стирольный олигомер, представляющий собой раствор в ксилоле глифталевого алкида средней жирности модифицированного дегидратированным касторовым маслом и

стиролом. Основными его преимуществами являются быстрое отверждение на воздухе и хорошие эксплуатационные свойства формирующихся покрытий.

В основе получения алкидно-стирольных олигомеров лежит реакция сополимеризации стирола с сопряженными двойными связями жирнокислотных остатков дегидратированного касторового масла [1], также возможно и образование продуктов присоединения по реакции Дильса-Альдера [2]. Реакция сополимеризации идет по схеме, представленной на рис. 1, продукт присоединения по реакции Дильса-Альдера представлен на рис. 2.

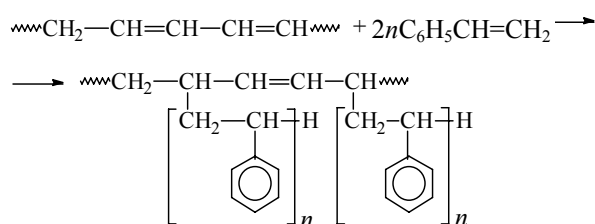


Рис. 1. Схема получения алкидно-стирольных сополимеров

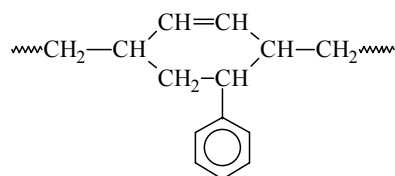


Рис. 2. Продукт присоединения по реакции Дильса-Альдера

На схеме видно, что в результате сополимеризации со стиролом в жирнокислотном остатке касторового масла остается двойная связь, что позволяет покрытиям на основе используемого пленкообразователя отверждаться на воздухе не только за счет испарения растворителей, но и за счет окислительной полимеризации. Процесс пленкообразования при химическом взаимодействии ненасыщенных олигомеров приводит к образованию пространственной сетки, т. е. сформированное покрытие характеризуется сетчатой структурой. Установление закономерностей формирования пространственной структуры сетчатых полимеров позволит получить покрытия с необходимым комплексом свойств [2].

Для ускорения процессов пленкообразования ненасыщенных полиэфирных смол используют катализаторы аутоокисления – сиккативы, которые в зависимости от типа в той или иной степени оказывают влияние на скорость образования и распад гидроперекисей, изменяют количество кислорода, необходимого для формирования покрытия [2]. В результате они оказывают влияние на кинетику формирования сетчатой структуры, и, соответственно, на свойства покрытий.

Алкидные олигомеры, модифицированные стиролом, характеризуются рядом особенностей пленкообразования, что требует установления специфики поведения сиккативов при их отверждении.

Влияние первичных сиккативов на процессы формирования покрытий изучали по их степени отверждения, которую в свою очередь оценивали по изменению следующих показателей:

- относительная твердость – основной физико-механический показатель лакокрасочных покрытий;
- йодное число, которое дает представление о степени ненасыщенности пленок;
- содержание гель-фракции, которое характеризует нерастворимую часть покрытия, т. е. связанную в трехмерную сетку.

По изотермам адсорбции азота непигментированных пленок судили о плотности химических узлов сформированной трехмерной сетки [3].

Особенностью алкидно-стирольного олигомера является то, что покрытия на его основе отверждаются до 3-й степени на воздухе при 20°C не более чем за 30 мин даже без использования сиккативов, а добавление последних существенно не сокращает время сушки. Но сиккативы влияют и на все свойства покрытий, поэтому необходимо учитывать их комплексное действие.

В качестве сиккативов использовали наиболее распространенные монометалльные сиккативы на основе 2-этилгексанкарбоновой кислоты, которая обладает рядом преимуществ перед традиционно используемыми для синтеза сиккативов синтетическими жирными кислотами, нафтеновыми, жирными кислотами талового масла и др. Это, прежде всего, стабильность состава (техническая кислота содержит не менее 99,5% основного вещества) и низкая цветность [4].

В качестве первичных сиккативов использовали октоат кобальта, марганца и свинца. Сиккативы добавляли в количестве 0,25% и 1% от массы пленкообразователя (с учетом сухого остатка), пленки наносили аппликатором, толщина отвержденной пленки составляла 20 мкм. Твердость определяли по маятниковому прибору типа ТМЛ, маятник А (ГОСТ 5233), йодное число определяли по методу Вобурна [5], гель-фракции определяли по стандартной методике экстрагированием в ацетоне [6]. Изотермы адсорбции емкости монослоя непигментированных пленок алкидно-стирольного олигомера с различными сиккативами оценивали на приборе NOVA2200 по методу БЭТ [7].

Во времени фиксировали изменение относительной твердости и йодного числа непигментированных пленок алкидно-стирольного олигомера, отвержденного с разными сиккативами. Результаты представлены на рис. 3, 4.

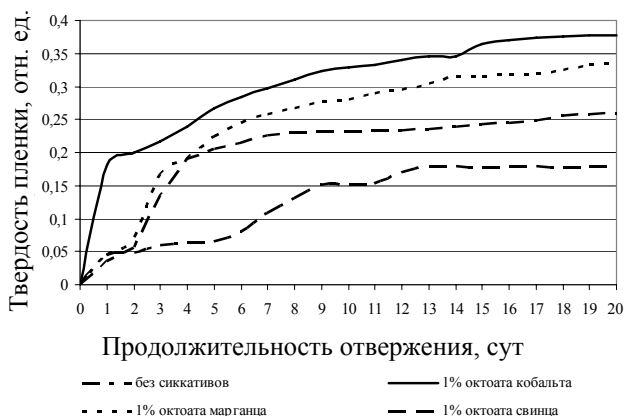
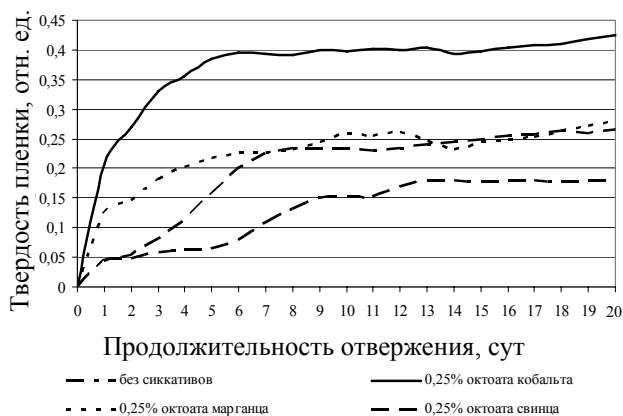


Рис. 3. Изменение поверхностной твердости покрытий непигментированных композиций во времени

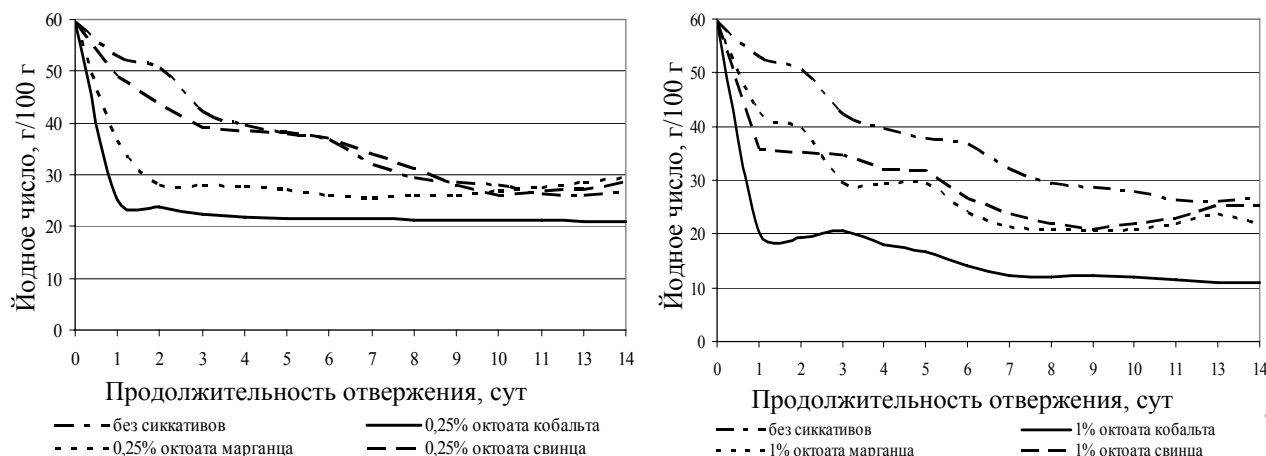


Рис. 4. Изменение йодного числа покрытий непигментированных композиций во времени

Йодное число алкидно-стирольной смолы (с учетом сухого остатка) составляет 59,56 г / 100 г. Видно, что пленки с добавлением 0,25% и 1% октоата кобальта в течение всего эксперимента имеют наилучшие показатели относительной твердости и наименьшие значения йодного числа. Причем с увеличением концентрации добавляемого октоата кобальта не наблюдается увеличения твердости, йодное число немного уменьшается. Через 2 сут твердость пленок с добавлением 0,25% сиккатива составляет приблизительно 0,3 отн. ед.

Активность октоата марганца и октоата свинца ниже, чем у октоата кобальта. С увеличением концентрации этих сиккативов твердость пленок увеличивается, а йодное число уменьшается. Через 2 сут твердость пленок с добавлением этих сиккативов не превышает 0,15 отн. ед.

Пленки без добавления сиккативов характеризуются наименьшей твердостью, наибольшим йодным числом на протяжении всего эксперимента. Твердость через 2 сут составляет примерно 0,05 отн. ед.

Дополнительно в пленках с добавлением 0,25% сиккативов оценивали содержание гель-фракций, по величине которых судили о нерастворимой части пленок, связанной в полимерную сетку. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5.

Видно, что пленки с добавлением октоата кобальта и марганца уже через 2 сут имеют гель-фракцию, равную приблизительно 60%. Пленки с октоатом свинца и без добавления сиккативов достигают такого значения гель-фракции только через 7 сут.

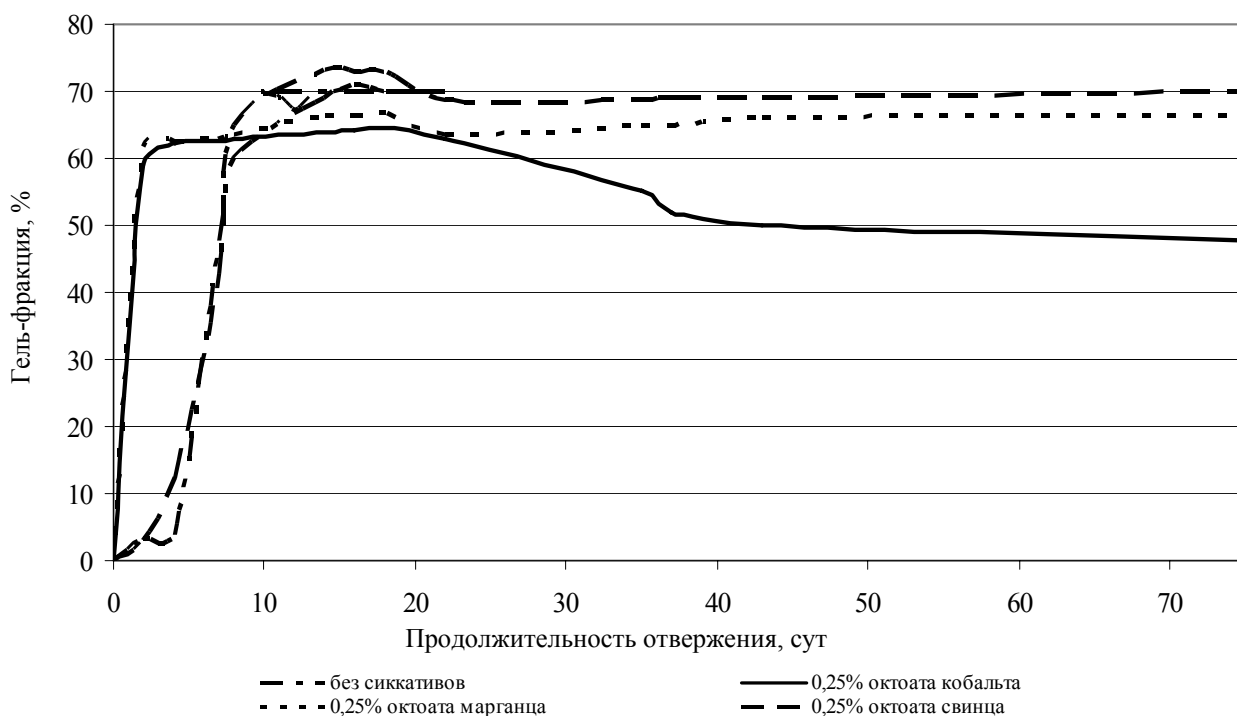


Рис. 5. Изменение содержания гель-фракции в процессе формирования пленок

На графике четко видно, что у пленок с октоатом кобальта через 25 сут гель-фракция начинает медленно уменьшаться, остальные образцы характеризуются стабильной величиной гель-фракции (приблизительно 70%). Стоит также отметить, что, несмотря на уменьшение гель-фракции, пленки с добавлением октоата кобальта характеризуются наибольшей твердостью (табл. 1).

Таблица 1
Относительная твердость непигментированных покрытий через 75 сут

Характеристика непигментированной композиции	Твердость, отн. ед.
Без сиккативов	0,31
0,25% октоата кобальта	0,66
0,25% октоата марганца	0,46
0,25% октоата свинца	0,46

Следовательно, процессы, приводящие к уменьшению гель-фракции с течением времени, протекают непосредственно в объеме покрытия и, возможно, связаны с деструкцией слабых химических связей.

Стоит отметить, что при образовании трехмерных полимеров между макромолекулами возникают как химические узлы, образованные ковалентными связями, так и физические узлы, образованные ионными, координационными, водородными связями [3].

Для изучения строения полимерной сетки и оценки ее плотности сравнили изотермы адсорбции азота непигментированных пленок алкидно-стирольного олигомера без сиккативов и с добавлением 0,25% исследуемых сиккативов через 10 сут после отверждения, определили удельную поверхность с использованием молекулярной площади азота при $P/P_0 = 0,3$ (рис. 6, табл. 2).

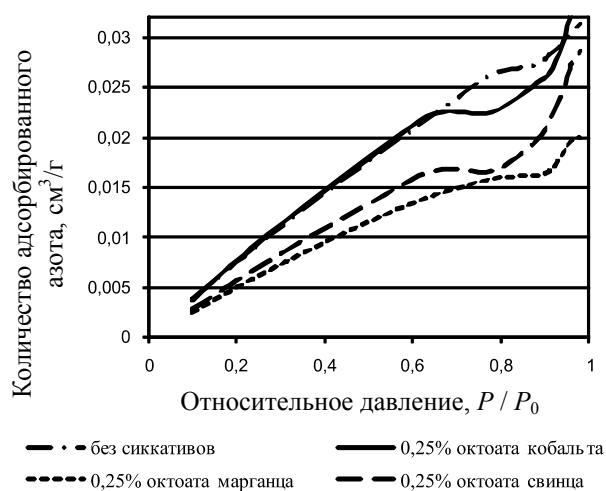


Рис. 6. Изотермы адсорбции непигментированных покрытий

Таблица 2

Удельная поверхность лаковых пленок, м²/г

Характеристика непигментированной композиции	Удельная поверхность, м²/г
Без сиккативов	41
0,25% октоата кобальта	41
0,25% октоата марганца	29
0,25% октоата свинца	32

Из рис. 6 видно, что характер изотерм адсорбции для всех образцов одинаков. При приближении относительного давления P/P_0 к 1 для всех кривых характерен изгиб, что соответствует разрушению внутрисегментных физических узлов.

Пленки без сиккативов и с добавлением 0,25% октоата кобальта адсорбируют наибольшее количество азота (41 м²/г), т. е. обладают менее густой сеткой. Изгиб на изотерме адсорбции пленок с кобальтовым сиккативом более выражен, следовательно, большой вклад в формирование трехмерного полимера вносят физические связи.

Пленки с добавлением октоата марганца характеризуются наименьшей удельной поверхностью 29 м²/г, изгиб на изотерме адсорбции небольшой, следовательно марганцевый сиккатив способствует формированию наиболее плотной сетки, образованной преимущественно химическими узлами.

Сопоставление исследований по определению твердости исследуемых покрытий (рис. 3) и анализа изотерм адсорбции позволяют сделать следующие выводы:

- кобальтовый сиккатив способствует формированию трехмерной сетки с большим количеством физических узлов, более плотной у поверхности покрытия, что доказывается высокими значениями относительной твердости. На начальном этапе отверждения он способствует протеканию окислительной полимеризации в поверхностных слоях пленки, поверхностная твердость нарастает быстро, что затрудняет доступ кислорода вглубь покрытия, и, следовательно, замедляет, а может и останавливает протекание химических реакций в объеме. В результате чего в глубине покрытия из-за недостатка кислорода между макромолекулами возникают преимущественно физические связи, (о чем и свидетельствует большой изгиб на изотерме адсорбции) или слабые химические, разрушение которых вероятно и фиксируется уменьшением гель-фракции покрытия с течением времени;

- добавление октоата марганца приводит к формированию плотной химической сетки с

небольшим количеством физических узлов, что подтверждается видом изотермы адсорбции и стабильными величинами гель-фракции сформированного покрытия. Относительная твердость покрытий небольшая, следовательно, он способствует протеканию окислительной полимеризации в объеме покрытия.

Необходимо отметить, что данный эксперимент проводился при хорошем доступе кислорода. На практике же ситуация отличается. После нанесения грунтовочное покрытие находится на воздухе не более 30 мин, после чего покрывается несколькими слоями эмали, соответственно доступ кислорода, необходимого для формирования сетчатой структуры, ограничен. Это приводит к недоотверждению грунтовочного покрытия и соответственно ухудшению его защитных свойств.

Поэтому было более подробно изучено изменение гель-фракции непигментированных пленок в начальный период отверждения (рис. 7 и рис. 8).

На рис. 7 видно, что пленки с добавлением октоата свинца и без сиккативов через 48 ч имеют гель-фракции всего 3%, а через 4 сут достигают соответственно 12% и 4%.

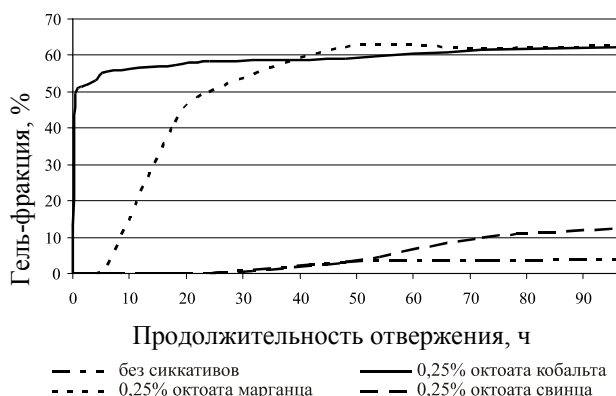


Рис. 7. Изменение содержания гель-фракции непигментированных пленок в течение 4 сут

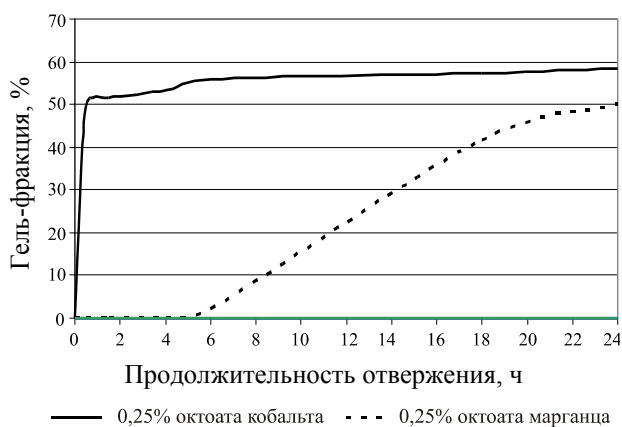


Рис. 8. Изменение содержания гель-фракции

непигментированных пленок в течение суток

Из рис. 8 видно, что индукционный период октоата марганца составляет примерно 6 ч, к этому времени величина гель-фракции достигает 3%, через сутки возрастает до 50%.

Пленки с октоатом кобальта уже через полчаса после нанесения имеют гель-фракцию 51%, причем йодное число уменьшается за этот период вдвое. Это можно объяснить тем, что октоат кобальта инициирует не только распад гидроперекиси, но и влияет на поглощение кислорода, необходимого для протекания окислительно-полимеризационных процессов. Таким образом, можно предположить, что на практике грунтовочные покрытия с добавлением в качестве первичного сиккатива октоата кобальта будут характеризоваться наибольшей степенью сшивки по сравнению с другими исследуемыми образцами.

Закключение. Добавление сиккативов в алкидно-стирольный олигомер практически не сокращает время отверждения покрытий до 3-й степени, но приводит к изменению формирования полимерной сетки в покрытиях и кинетики их отверждения.

Использование октоата кобальта в качестве первичного сиккатива позволяет получить покрытия с наибольшей твердостью, которые уже через полчаса после нанесения характеризуются высокой степенью сшивки, но формируют трехмерную сетку более плотную у поверхности покрытия и с большим количеством физических узлов, что может привести к ухудшению защитных свойств грунтовочных покрытий.

При отверждении композиций с добавлением марганцевого сиккатива формируется плотная химическая сетка с небольшим количеством физических узлов, но индукционный период составляет при хорошем доступе кислорода 6 ч и твердость покрытий небольшая.

Поэтому для получения покрытий с наилучшими физико-механическими и защитными свойствами, не изменяя технологии окрашивания, в рецептуре грунтовки ускоренной сушки необходимо использовать в качестве катализатора аутоокисления алкидно-стирольного олигомера октоат кобальта. Для усиления защитных свойств грунтовки предполагается применение комплекса сиккативов: октоат кобальта с октоатом марганца и (или) с вспомогательными сиккативами.

Литература

1. Карякина, М. И. Технология полимерных покрытий: учеб. пособие для техникумов /

М. И. Карякина, В. Е. Попцов. – М.: Химия, 1983. – 336 с.

2. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.

3. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1980. – 216 с.

4. О некоторых свойствах сиккативов на основе 2-этилгексанкарбоновой кислоты / А. Е. Острахов [и др.] // Лакокрасочные

материалы и их применение. – 2001. – № 11. – С. 5–7.

5. Методы анализа лакокрасочных материалов / С. Т. Байбаева [и др.]. – М.: Химия, 1974. – 472 с.

6. Карякина, М. И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

7. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.633.2

Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ); Т. А. Жарская, доцент (БГТУ); Ф. В. Морев, магистрант (БГТУ);
Н. А. Орличеня, студентка (БГТУ)

НОВЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ

Эпоксидные смолы и композиции, модифицированные соединениями, содержащими имидные циклы, в последнее время представляют значительный научный и практический интерес. Однако только некоторые из них находят широкое применение. Имидные фрагменты устойчивы к действию высоких температур, и их присутствие в структуре полимерных материалов обуславливает высокую термостабильность последних. Целью данной статьи являются разработка и исследование пленкообразующих композитов с улучшенными физико-механическими и термическими свойствами модификацией эпоксидианового олигомера олигоамидокислотой.

Epoxy resins and epoxy compositions modified by connections, containing imide cycles, last years represent significant scientific and practical interest. However, only few of them have found wide application. It speaks that imide fragments are thermally steady, and their presence in structure of polymeric materials causes high thermostability of the last. The purpose of the given work are development and research of film-forming composites with the improved physicomachanical and thermal properties by updating epoxydiane oligomer with oligoamidoacid.

Введение. Эпоксидные олигомеры и эпоксидные композиции, модифицированные соединениями, содержащими имидные циклы, в последние годы представляют значительный научный и практический интерес [1]. Объясняется это тем, что имидные фрагменты термически устойчивы, а их присутствие в составе полимерных материалов обуславливает высокую термостойкость последних. Так в работе [2] убедительно показано, что диимиды пиромеллитовой кислоты были использованы при разработке термо- и теплостойких эпоксидных материалов на основе эпоксидиановых олигомеров марки ЭД-20.

Основная часть. В работе [3] с целью улучшения термо- и теплостойкости, а также улучшения эластичности эпоксидной композиции на основе эпоксидианового олигомера марки ЭД-20 были синтезированы соединения, содержащие в своем составе диэфиродисульфимидные фрагменты (формула I).

Как показано авторами [3], полученные композиционные материалы с использованием синтезированных диэфиродисульфидимидов и их эпоксипроизводных характеризуются достаточно высокой тепло- и термостойкостью.

Ранее были проведены исследования возможности химической модификации смолы Э-41Р

поли-(4,4'-диаминодифенилоксид) пиромеллитамидокислотой (ПАК), полученной низкотемпературной поликонденсацией пиромеллитового диангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром [4].

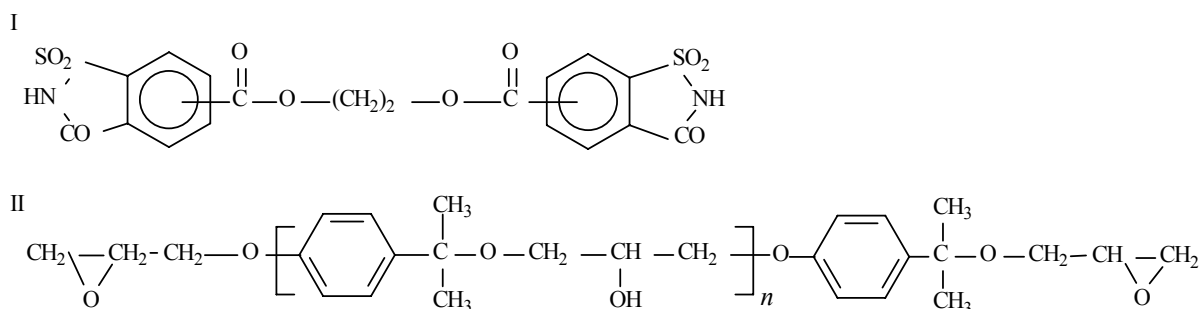
Целью данной статьи являются разработка и исследование пленкообразующих композитов с улучшенными физико-механическими и термическими свойствами путем модификации эпоксидианового олигомера форполимером олигоимида – олигоамидокислотой.

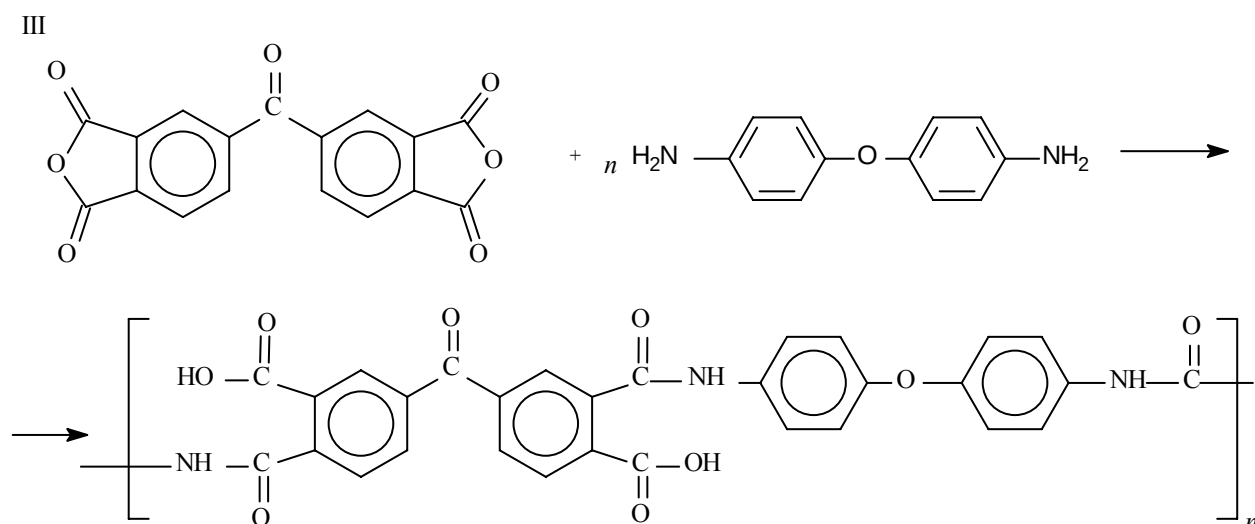
В качестве объекта исследования использовали промышленно производимую эпоксидную смолу марки Э-41Р (формула II) – продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

В качестве модифицирующего компонента применяли олигоамидокислоту, полученную с использованием бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ) и 4,4' – диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ).

Синтез олигоамидокислоты (ОАК) осуществляли путем низкотемпературной поликонденсации (10–15°C) тщательно очищенных исходных мономеров в свежеперегнанном в вакууме диметилформамиде (ДМФА) при их эквимольном соотношении.

Синтез осуществляли по схеме (III).





Наличие большого числа активных функциональных групп (карбоксильных, амидных, карбонильных, концевых ангидридных и аминогрупп) в ОАК предопределяет принципиальную возможность их взаимодействия с эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидианового олигомера, обеспечивающего формирование густошитой сетчатой структуры в пленкообразователе при термообработке системы.

Для определения пленкообразующей способности ОАК в зависимости от величины молекулярной массы олигомера оценивали удельную вязкость ($\eta_{\text{уд}}$) 0,5%-ного раствора ОАК в диметилформамиде. Из синтезированных растворов олигоамидокислот 15–20%-ной концентрации отливали пленки на стеклянной подложке. После удаления ДМФА в вакууме при 20°C пленки снимали со стеклянных пластинок и подвергали термообработке. Прогрев осуществляли в вакууме или инертной среде (в токе азота) при постепенном подъеме температуры от 20 до 300°C со скоростью нагрева 10°/мин.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

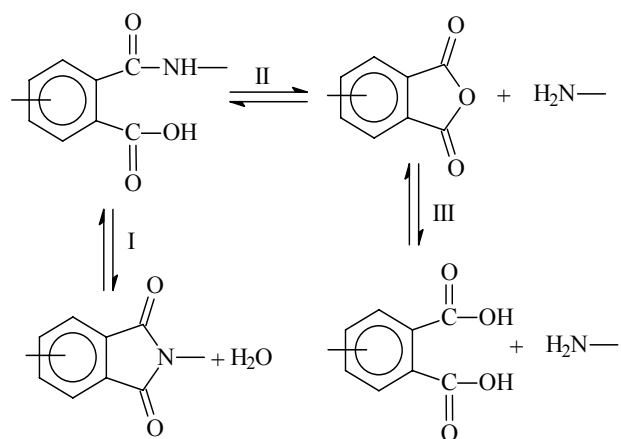
Таблица 1
Влияние величин удельной вязкости 0,5%-ных растворов ОАК в ДМФА на пленкообразующую способность олигомера

Удельная вязкость 0,5%-ного раствора ОАК в ДМФА при 20°C	Толщина покрытия, мкм	Пленкообразующая способность олигомера
1,20	10–15	хорошая
0,80	10–15	хорошая
0,40	10–15	хорошая
0,35	10–15	хорошая
0,30	10–15	хорошая
0,25	10–15	хорошая
0,20	10–15	пленка хрупкая
0,15	10–15	пленка хрупкая

Как видно из данных табл. 1, минимальные значения удельной вязкости 0,5%-ного раствора ОАК в ДМФА ($\eta_{\text{уд}}$), обеспечивающие сохранение пленкообразования олигомера, должны составлять не менее 0,2. Предварительными опытами было установлено, что наилучшие результаты в процессе модифицирования достигаются при использовании ОАК с удельной вязкостью 0,5%-ных растворов ОАК 0,3–0,35.

Известно, что растворы олигоамидокислот независимо от их химического строения нестабильны во времени. Нестабильность растворов ОАК является следствием суперпозиции нескольких реакций, характеризующихся сильно различающимися константами скорости.

Основные реакции, протекающие при этом, приведены на схеме:



В результате этого эффективно протекающего процесса деструкции ОАК, включающего ряд элементарных реакций, приводящих как к реакции неконтролируемой самопроизвольной циклизации (имидизации I), так и к образованию ангидридных (II), карбоксильных (III), аминогрупп (II, III) молекулярная масса ОАК снижается.

В этой связи представлялось целесообразным изучить изменение молекулярной массы ОАК при хранении олигомеров в растворах при различных температурах.

При проведении исследований по изучению стабильности растворов ОАК в ДМФА во времени установлено, что удельная и кинематическая вязкость растворов снижается во времени, что показано на рис. 1:



Рис. 1. Изменение кинематической вязкости полиимидных композиций в зависимости от продолжительности хранения при 20°C

Как видно из данных рис. 1, при проведении вискозиметрических измерений кинематическая вязкость ($\eta_{кин}$) растворов ОАК особенно сильно изменяется на ранних стадиях хранения растворов до 10 сут. При более продолжительных временах хранения растворов ОАК в ДМФА наблюдается стремление к некоторому квазиравновесному (для данной концентрации и температуры) значению $\eta_{кин}$ и, соответственно, степени деструкции олигомера. При длительных временах хранения происходит выполаживание кривых. Факт замедления деструкции во времени свидетельствует о том, что это «не просто деструкция», а проявление тенденции к установлению поликонденсационного равновесия, определяемого концентрацией олигомера и температурой.

Процесс деструкции ОАК интенсифицируется увеличением температуры и снижением концентрации олигомера в растворе.

Существенное влияние на скорость деструкции ОАК оказывает присутствие воды в системе раствора ОАК. С увеличением содержания влаги в ДМФА, как видно из рис. 2, наблюдается существенное снижение удельной вязкости 0,5%-ных растворов в ДМФА при концентрации раствора 20%.

Вероятно, такая зависимость обусловлена тем, что в присутствии воды частично гидролизуются концевые ангидридные группы, что изменяет их равновесную концентрацию и сдвигает равновесие в сторону распада ПАК по схеме (I).

Анализ экспериментальных данных вискозиметрических исследований свидетельствует о том, что более сильным деструктивным процессам подвержены ОАК с большей молекулярной массой.

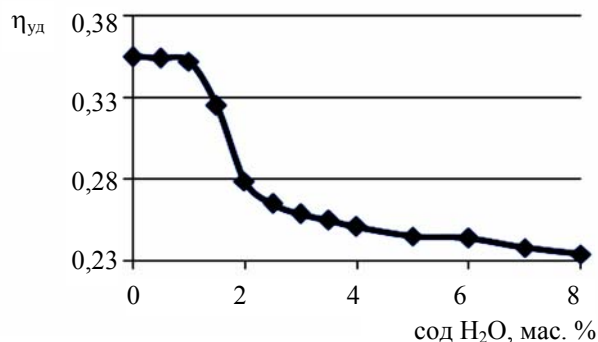


Рис. 2. Влияние содержания воды в ДМФА на удельную вязкость 0,5%-ного раствора ОАК

Установлено, что максимально допустимый срок хранения растворов ОАК (до 2 мес.) возможен в отсутствии влажности при температурах $-9 \div -3,5^\circ\text{C}$.

Экспериментально установлено, что растворы ОАК в ДМФА любой вязкости хорошо совмещаются с эпоксидиановыми олигомерами, не расслаиваясь в течение заданного времени хранения композитов.

Пленкообразующие композиты получали путем введения в эпоксидиановую смолу Э-41Р с отвердителем (полиамидная смола в ксилоле) 20%-ного раствора ОАК в ДМФА в количестве 0,5–5% от массы сухого остатка с последующим перемешиванием компонентов смеси до получения однородной массы.

Из лаковых растворов отливали пленки на металлические (медные, стальные) и стеклянные подложки. Отверждение покрытий осуществляли путем прогрева пленкообразующих композитов в термошкафу при температуре 100°C в течение 60–220 мин.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140-78 методом решетчатого надреза с обратным ударом.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765-73.

Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства, состоящего из стойки с креплением и набора цилиндров различного диаметра (ISO 1519, ГОСТ 6806-73).

Важной характеристикой лакокрасочных покрытий является твердость. Этот показатель определяли на маятниковом приборе (ISO 1522).

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

Изменение эксплуатационных характеристик покрытий, сформированных из синтезированных эпоксидных композитов при 100°C, в зависимости от продолжительности отверждения приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, при увеличении температуры отверждения полученных композиций, содержащих 2% от массы сухого остатка эпоксидного олигомера ОАК, наблюдается повышение твердости, незначительное снижение адгезионной прочности к стальным субстратам, увеличение почти вдвое прочности покрытия при ударе при его формировании в условиях воздействия температуры в пределах 100°C в течение 140–200 мин. Однако наблюдается существенное снижение прочности при изгибе.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет утверждать, что наилучшего результата по качеству лакового покрытия на

основе синтезированной имидосодержащей пленкообразующей композиции можно достичь при прогреве образцов олигомерных составов в температурном поле 100°C в течение 140–160 мин и при содержании олигомерного модификатора – ОАК в пределах 1–2% от массы сухого остатка эпоксидиановой смолы.

Следует отметить, что эксплуатационные характеристики лаковых покрытий эпоксидиановой смолы, модифицированной ОАК в пределах содержания модифицирующего олигомера 0,5–3 мас. %, в композиции улучшаются для всех образцов формируемых покрытий (см. табл. 3).

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

Таблица 2

Физико-механические свойства покрытий на основе пленкообразующего эпоксидианового композита, содержащего 2% ОАК, в зависимости от условий отверждения

Условия отверждения		Твердость, отн. ед.	Адгезия к стали, балл	Прочность при ударе, см, не более
Температура, °C	Продолжительность, мин			
100	60	0,546	2	7,7
	80	0,582	2	9,9
	100	0,627	2	7,7
	120	0,653	1	8,8
	140	0,653	0	16,0
	160	0,691	0	16,0
	180	0,455	2	16,0
	200	0,440	2	16,0
110	220	0,380	2	14,0
	60	0,591	2	6,8
	80	0,609	2	6,2
	100	0,621	1	6,2
	120	0,640	1	5,8
	140	0,560	4	6,0
	160	0,536	4	6,5
	180	0,491	2	6,5
120	200	0,464	2	5,0
	220	0,409	2	4,0
	60	0,691	3	6,0
	80	0,727	3	6,0
	100	0,836	1	6,0
	120	0,682	1	6,5
	140	0,673	1	6,5
	160	0,718	2	7,0
	180	0,682	2	6,0
	200	0,673	1	6,0
	220	0,636	1	6,0

Таблица 3

**Адгезионные и прочностные свойства эпоксидиановых покрытий на стальных субстратах
(прогрев 100°C, 160 мин)**

Содержание ОАК, %	Твердость, отн. ед.	Адгезия к стали, балл	Прочность при ударе, см
0,0	0,500	3	3
0,5	0,582	2	13
1,0	0,612	0	22
1,5	0,627	0	14
2,0	0,691	0	16
2,5	0,590	1	10
3,0	0,590	1	8

Так, водостойкость определяли путем визуальных наблюдений изменения внешнего вида защитного покрытия и появления подпленочной коррозии на стальных субстратах в процессе экспозиции стальных пластин с лаковым защитным слоем в водопроводной воде при нормальных условиях и при 100°C (кипячении).

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

Результаты проведенных исследований водостойкости и водопоглощения пленок защитных покрытий представлены в табл. 4.

Развитие сетчатой структуры в присутствии олигоамидокислоты ускоряется благодаря тому, что ОАК дополнительно превносит в систему «эпоксид – полиамин» дополнительно карбоксильные и амидные активные центры, способствующие не только более эффективным химическим взаимодействиям, но

и автокатализу целого ряда протекающих в системе конкурирующих реакций благодаря подвижным протонам карбоксиамидных фрагментов ОАК и отвердителя. Кроме того, в молекулах ОАК не исключены реакции: имидизации, деструкции, гидролиза, декарбоксилирования, протекающие под действием температурно-временных полей и выделяющейся циклизационной воды в процессе высокотемпературной обработки защитных слоев при формировании покрытий [5]. Эти превращения генерируют еще большее количество функциональных групп, способствующих структурообразованию в покрытии и увеличению адгезионного сцепления с субстратом.

Вышеуказанные рассуждения частично подтверждаются проведенными ИК-спектроскопическими исследованиями синтезированных композиций.

Так в ИК-спектрах пленок модифицированных эпоксидиановых композитов, препарированных в адекватных режимах с немодифицированными, четко прослеживается появление полос поглощения в области 1725 см^{-1} (в дуплете с 1780 см^{-1}), характерных для валентных колебаний карбонильных групп и групп имидных циклов. Причем интенсивность этих полос изменяется в зависимости от температуры и продолжительности прогрева образцов.

Таблица 4

Водостойкость и водопоглощение модифицированных эпоксидиановых покрытий с различным содержанием олигоамидокислоты

Содержание ОАК, %	Водопоглощение, %	Водостойкость, 100°C, ч	Водостойкость при 20°C	
			Визуальное наблюдение	Категория качества
0,0	3,72	10	удовл.	II
0,5	1,23	16	удовл.	II
1,0	0,82	17	хорошее	I
1,5	0,45	18	хорошее	I
2,0	1,46	19	хорошее	I
2,5	0,51	35	хорошее	I
3,0	2,14	15	удовл.	II

В ИК-спектрах также четко регистрируются полосы поглощения в области $1650\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ (амидные группы) и широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (карбоксильные и гидроксильные группы).

Их интенсивность с увеличением температуры и продолжительности термообработки уменьшается, что является подтверждением допущения о их расходовании как в реакциях этерификации с гидроксильными группами эпоксидного олигомера, так и за счет частичной циклодегидратации с выделением воды и переходом в имидные фрагменты макромолекул, не исключено образование ангидридных аминогрупп. Однако из-за очень низкой концентрации олигоамидокислоты в составе композита, подтвердить это ИК-исследованиями не удалось. Наблюдаемое незначительное увеличение интенсивности поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ нельзя однозначно объяснить появлением аминогрупп, поскольку их концентрация чрезвычайно мала.

Заключение. На основании проведенного исследования синтезированы новые пленкообразующие имидосодержащие композиции с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной твердостью, ударопрочностью, влаго- и водостойкостью. Установлено, что олигоамидокислотный модифицирующий компонент катализирует процесс отверждения эпоксидиановых покрытий и повышает их термическую стабильность и коррозионную стойкость к агрессивным воздействиям внешней среды.

Литература

1. Теплостойкие полимеры на основе эпоксидных олигомеров и ароматических диэфирдисульфимидов / Т. А. Асланов [и др.] // Пластические массы. – 2008. – № 2. – С. 20–22.
2. Способ получения термо- и теплостойких эпоксидных материалов на основе эпокси-диановых олигомеров, содержащих диимиды пиромеллитовой кислоты: а. с. 639882 СССР, МКИЗ С08G2/30 / Ю. В. Гулиев, И. Д. Волков, С. М. Карякин; Казан. техн. ин-т. №639882; заявл. 24.10.76; опубл. 08.11.78 // Бюл. изобр. – 1979. – № 48. – С. 134.
3. Асланов, Т. А. Эпоксидиановые композиции на основе смолы марки ЭД-20, содержащие диэфирдисульфимидные фрагменты и их эпоксипроизводные / Т. А. Асланов, У. М. Мамедли, А. М. Гулиев. // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78. Вып. 2. – С. 347–348.
4. Химическая модификация эпоксидного олигомера форполимером полиимида / А. В. Николайчик [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2004. – Т. 9. – № 4. – С. 44–49.
5. Полиимиды. Синтез. Свойства. Применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 302 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.621.6

Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ); Е. Н. Жданук, аспирант (БГТУ)

**МЕЛАМИНАЛКИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ С УЛУЧШЕННЫМИ
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

В качестве объектов исследования использованы меламинформальдегидный лак МЛ-0136 и меламиналкидная эмаль МЛ-12, промышленно производимые в Республике Беларусь. В качестве модифицирующей добавки в вышеуказанных пленкообразующих системах применяли углеродный наноматериал. Изучены физико-механические свойства модифицированных покрытий, влияние адгезии покрытий к субстратам, а также бензо-, водо- и солестойкость покрытий.

As objects of research have been chosen melaminalkyd varnish ML-0136 and melaminalkyd enamel ML-12, industrially made in the Republic of Belarus. As the modifying additive to the above-stated film-forming systems it was investigated carbon nanomaterial. Physicomechanical properties of the modified coverings, influence of the modifier on adhesion of coverings to a substrate have been investigated in the work. Also stability of coverings influence of gasoline, water and a salt fog has been investigated.

Введение. Современные лакокрасочные материалы должны удовлетворять многим требованиям, предъявляемым к ним и к покрытиям на их основе. Новые технологии и производства требуют больших финансовых затрат, вот почему в настоящее время большое внимание уделяется получению пленкообразующих композитов с улучшенными свойствами. Производство универсальных лакокрасочных материалов, которые могут использоваться сразу во многих отраслях, – сложный и энергоемкий процесс, в то время как в мировой промышленности намечена тенденция к созданию ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Лакокрасочные составы на основе меламиналкидных пленкообразователей обеспечивают получение свето- и атмосферостойких, глянцевых, твердых покрытий с хорошей адгезией к металлам, к тому же содержащиеся в их молекулах циануровые кольца придают пленкообразователю термостойкость. В промышленном масштабе выпускается более 15 марок эмалей, применяемых для окраски автомобилей, мотоциклов, велосипедов, станков и других изделий. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, адгезионных и защитных свойств лакокрасочных покрытий на основе этих полимеров, которые ограничивают их более широкое использование в ответственных областях: авиационной технике, машино- и судостроении. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние углеродного наноматериала (УНМ) на свойства меламиналкидных покрытий.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны меламиналкидный

лак МЛ-0136 и меламиналкидная эмаль МЛ-12, промышленно производимые в Республике Беларусь.

В качестве модифицирующей добавки к вышеуказанным пленкообразующим системам исследовался углеродный наноразмерный материал (УНМ).

Для обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ использовали обработку поверхности частиц УНМ с применением современной диспергирующей техники.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в лак расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием до однородной массы. Из растворов отливали пленки на различные подложки, изготовленные из стали (сталь листовая холоднокатанная марки 08КП), жести (черная полированная жечь) и силикатного стекла, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Полученные композиции отверждали в термощкафу при температуре 130°C в течение 30 мин до степени высыхания 3. Для изучения влияния наночастиц на свойства лакокрасочных материалов и покрытий были использованы стандартные методики для испытания лакокрасочных материалов и покрытий в соответствии с действующими ГОСТами [1, 2]. Качество лакокрасочного материала определяется комплексом физико-механических свойств покрытия.

Физико-механические свойства оценивали по адгезии пленки (ГОСТ 15140) и прочности при ударе (ГОСТ 4765).

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1–2.

Таблица 1
**Адгезионные и механические свойства
меламиналкидных покрытий на основе
лака МЛ-0136, модифицированных УНМ**

Содержание модификатора, %	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
0	0,38	1	Более 100	0
0,5	0,54	1	Более 100	0
1,0	0,38	1	Более 100	0
2,0	0,34	1	Более 100	0
3,0	0,29	1	Более 100	0

Из данных, приведенных в табл. 1–2, можно сделать вывод, что покрытия, модифицированные УНМ, обладают повышенной твердостью [3, 4]. Оптимальным является содержание модификатора 0,5% в композициях на основе лака МЛ-0136 и 0,25% в композициях на основе эмали МЛ-12.

Таблица 2
**Адгезионные и механические свойства
меламиналкидных покрытий на основе МЛ-12,
модифицированных УНМ**

Содержание модификатора, %	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
0	0,30	1	50	0
0,25	0,41	1	50	0
0,5	0,32	1	45	0
1,0	0,28	1	45	0
1,5	0,25	1	45	0

Адгезия является важным фактором, определяющим качество покрытия. Она обуславливает сцепление пленки с субстратом и препятствует образованию коррозии. Адгезия покрытий, полученных из композитов с содержанием УНМ более 0,25 мас. %, ухудшается по мере увеличения содержания модификатора. Это можно объяснить тем, что эмаль является сильно наполненной системой и дальнейшее наполнение модификатором приводит к появлению дефектов во фрагментах структуры меламиналкидного покрытия.

Улучшение антикоррозионных свойств покрытий является актуальным, т. к. проблема защиты от коррозии до сих пор не нашла однозначного решения. Защитные свойства полученных покрытий оценивали по влагостойкости, определяемой в соответствии с ИСО 3231-74, водостойкости (ГОСТ 9.403) и солейстойкости (ГОСТ 9.401, Метод Б). Испытания на влагостойкость проводили в камере влажности при

температуре $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(97 \pm 3)\%$, на солейстойкость – в камере солевого тумана при температуре $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ и концентрации раствора NaCl для распыления $(50 \pm 5) \text{ г/дм}^3$. Полученные данные представлены в табл. 3 [5].

Таблица 3
**Защитные свойства покрытий на основе
эмали МЛ-12**

Показатель	Значение показателей	
	без модификатора	с модификатором
1. Стойкость к действию бензина, ч	100	100
2. Твердость пленки через 24 ч после испытаний, усл. ед.	0,30	0,34
3. Стойкость к статическому воздействию воды, ч	360	480
4. Адгезия через 24 ч после испытаний, балл	1	1
5. Стойкость к статическому воздействию солевого тумана, ч	1000	1200

Из данных табл. 3 следует, что УНМ не ухудшает защитные свойства покрытий. Покрытия имеют достаточно высокие водо- и бензостойкость, не ухудшается адгезия покрытия после 360 ч выдержки в воде, покрытие не размягчается после 100 ч воздействия бензина. Повышение стойкости к воздействию воды с введением наполнителя можно объяснить тем, что частицы наполнителя удлиняют путь воды, движущейся в пленке через связующее, что эквивалентно увеличению толщины ненаполненной пленки.

Механизм воздействия наноразмерных модификаторов на свойства меламиналкидных пленкообразующих систем носит двойственный характер. С одной стороны, взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя приводит, вероятно, к ограничению подвижности полимерных цепей, которое эквивалентно образованию дополнительных физических узлов полимерной сетки.

С другой стороны, нанодобавки могут оказывать влияние на надмолекулярную структуру полимера, являясь зародышеобразователями кристаллизации [6]. Механизм их действия заключается, скорее всего, в образовании упорядоченных областей полимера на поверхности твердых частиц, играющих роль центров кристаллизации.

Заключение. В результате исследований установлены закономерности влияния содержания ультрадисперсного наполнителя на ударную и адгезионную прочность изученных плен-

кообразующих композитов на основе меламинаформальдегидных олигомеров. Определены оптимальные концентрации частиц УНМ, 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.

Наибольший положительный эффект достигается при содержании УНМ в лаковой композиции 0,5 мас. %, а в композиции эмали 0,25 мас. % от массы сухого остатка пленкообразующего вещества. Дальнейшее повышение содержания УНМ в пленкообразующих композициях приводит к снижению твердости и прочности при ударе покрытия, формируемого на стальных полках.

Также следует отметить, что покрытия, полученные из композиций, содержащих УНМ, более стойки к статическому воздействию воды (480 ч) и солевого тумана (1200 ч). Твердость к действию бензина составила 100 ч. Твердость пленки после 24 ч испытаний составила 0,34 усл. ед. для модифицированного покрытия и 0,30 усл. ед. — для немодифицированного покрытия.

Следует отметить, что при использовании УНМ имеет место допинговый эффект. Смысл его заключается в том, что наиболее существенное влияние модификатора проявляется при введении очень 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 наблюдается более сильное межмолекулярное взаимодействие контактирующих фаз с пленкообразователем, а, следовательно, и более существенное влияние модификатора на свойства полимерной составляющей лакокрасочного материала.

Исследованные меламиналкидные пленкообразующие композиты представляют собой гетерогенные системы, у которых дисперсной

фазой является УНМ, а дисперсионной средой — раствор олигомеров.

Поэтому одной из важнейших задач при дальнейших исследованиях в процессе доработки лакокрасочных материалов является обеспечение устойчивости таких систем.

Таким образом, используемый в работе углеродный наноразмерный материал является весьма эффективным модификатором меламиналкидных покрытий, поскольку при этом улучшаются не только физико-механические свойства покрытий, но и их защитные свойства.

Модифицированные меламиналкидные пленкообразующие композиты могут быть использованы в различных областях промышленности и в строительстве, так и для создания покрытий в системах антикоррозионной защиты инженерных и гидротехнических установок, нефтепромысловых сооружений и морской техники.

Литература

1. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. — М.: Химия, 1988. — 277 с.
2. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. — М.: Химия, 1977. — 240 с.
3. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
4. Кочергин, Ю. С. Влияние нанопорошков на свойства эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Т. Е. Константинова // Вопросы химии и химической технологии. — 2002. — № 5. — С. 156–157.
5. Миронова, Г. А. Интенсификация отверждения карбамида- и меламиналкидных лакокрасочных материалов / Г. А. Миронова, Ф. И. Ильдорханова, В. Н. Ратников // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2003. — № 7–8. — С. 12–16.
6. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. — М.: Химия, 1991. — 96 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 547.914.2:539.612:621.793:620.179.4

К. П. Колногоров, аспирант (БГТУ); Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ);
Т. В. Чернышева, науч. сотрудник (БГТУ); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЕЗИН

В статье приведены результаты исследований влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка, полученных на основе малеинизированной канифоли, на физико-механические показатели резин, а также результаты испытаний этих модифицирующих добавок в качестве промоторов адгезии. Установлено, что физико-механические показатели резин – относительное удлинение при разрыве и условная прочность при растяжении – увеличиваются при введении всех исследуемых модифицирующих добавок, за исключением амидосоли Ni в дозировке 2 мас. ч. Увеличение дозировки модифицирующих добавок приводит к незначительному уменьшению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении у вулканизатов.

The results of researches of amidsalts metals of variable valency on the basis of maleinised rosin influence on physicomachanical properties of rubber and anchoring strength of an individual cabel with the rubber are given in this article. It has been found, that at introduction of all explored modifying additives, except the nickel amidsalts, specific elongation at tearing up and the conventional tencile strength of rubbers are increased. It has been found, that with the proportioning increasing of modifying additives, specific elongation at tearing up and the conventional tensile strength of rubbers are decrease in appreciably. The introduction of nickel and manganese amidsalts in a proportioning 1 mass part and cobalt amidsalt in proportioning 1,5 mass part provides the strongest connection of gum with metal cord.

Введение. Повышение скорости движения легковых автомобилей ведет к возрастанию требований к эксплуатационному качеству шин, которое в большей степени определяется работоспособностью брекерного пояса. В связи с этим в последние годы особое внимание уделяется поддержанию устойчивого крепления в резинокордной системе в процессе эксплуатации шин. Решение проблемы надежной и стабильной прочности связи в системе «латунированный металлокорд – резина» всегда было и остается краеугольным камнем при разработке рецептур шинных резин. Наиболее распространенным способом обеспечения прочности связи резины с металлокордом является использование специальных модифицирующих добавок [1].

Модификатор – это химически активное вещество, вводимое в резиновую смесь для улучшения качества смесей и вулканизатов. Компоненты модификаторов и продукты их превращений мигрируют к поверхности раздела резина – корд и взаимодействуют с актив-

ными центрами корда, т. е. химическими связями связывают резину с кордом [2, 3].

Основная часть. Целью работы было изучение влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка малеопимаровой кислоты (МПК), полученных на основе малеинизированной канифоли, на физико-механические показатели вулканизатов, а также проведение испытаний модифицирующих добавок в качестве промоторов адгезии резин.

Основные физико-химические свойства исследуемых модифицирующих добавок представлены в табл. 1 [4].

С целью изучения влияния модифицирующих добавок на физико-механические показатели вулканизатов и проведения испытаний исследуемых добавок как промоторов адгезии резин к латунированному металлокорду в качестве образцов для сравнения были взяты вулканизаты, полученные при введении производственного модификатора – нафтената кобальта, взятого в тех же дозировках.

Таблица 1

Основные свойства амидосолей металлов МПК, полученных на основе малеинизированной канифоли

Наименование образца	Кислотное число, мг КОН/г	Температура плавления, °С	Содержание металла, %
Кобальтовая соль амида МПК	192	128–130	6,76
Никелевая соль амида МПК	174	118–120	4,50
Марганцевая соль амида МПК	202	148–150	6,42
Хромовая соль амида МПК	160	148–150	5,49
Цинковая соль амида МПК	205	145–147	4,57

Производственный нафтенат кобальта применяют для повышения прочности адгезионной связи резины с металлокордом.

Для определения показателей прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, характеризующих физико-механические свойства резины, был стандартизирован метод, заключающийся в растяжении образцов с постоянной скоростью при заданной температуре до разрыва. На прочность резины значительное влияние оказывает масштабный фактор – форма и размеры образца. Чем меньше испытываемый образец, тем больше значение прочности и расхождения между результатами параллельных испытаний. Поэтому при определении прочности на разрывных машинах предусматривается однократное растяжение со скоростью 500 мм/мин образцов в виде двухсторонних лопаток строго заданных размеров. Испытания на разрыв проводили на разрывной машине РМИ-60 по ГОСТ 270-75.

Введение исследуемых добавок по-разному влияет на физико-механические свойства полученных вулканизатов.

В табл. 2 представлены физико-механические показатели резин, полученных при введении амидосолей металлов переменной валентности и цинка на основе малеинизированной канифоли в качестве модифицирующих добавок.

В ходе испытаний было установлено, что резина, содержащая производственный нафтенат кобальта, имеет условную прочность при растяжении 15,8 МПа и относительное удлинение при разрыве 715%.

Из табл. 2 видно, что показатели относительного удлинения при разрыве у всех образцов вулканизатов, содержащих исследуемые

модифицирующие добавки, выше по сравнению с этими же показателями, полученным при испытании вулканизата, содержащего производственный нафтенат кобальта.

На рис. 1 представлена зависимость относительного удлинения вулканизатов при разрыве от дозировки модифицирующих добавок, введенных в вулканизат.

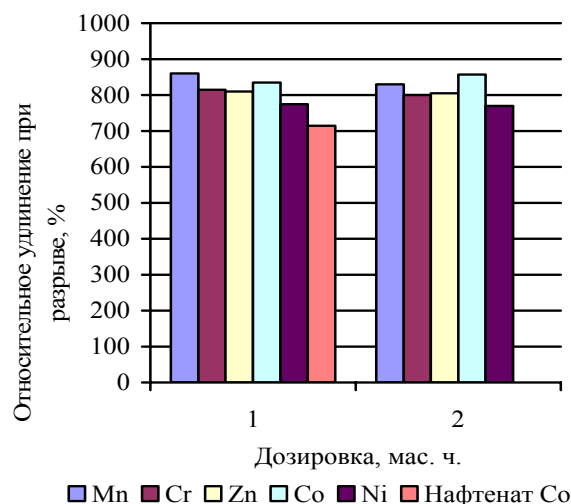


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения вулканизатов от дозировки модифицирующих добавок

Увеличение дозировки амидосолей металлов переменной валентности и цинка МПК приводит к незначительному уменьшению относительного удлинения при разрыве. Максимальное значение относительного удлинения при разрыве наблюдалось у вулканизатов, содержащих амидосоль Mn в дозировке 1 мас. ч. и амидосоль Со в дозировке 2 мас. ч.

Таблица 2

Физико-механические показатели исследуемых резин

Шифр резиновой смеси	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Mn Амид МПК 1	860	21,7
Mn Амид МПК 2	830	19,8
Cr Амид МПК 1	815	20,5
Cr Амид МПК 2	800	19,8
Zn Амид МПК 1	810	18,7
Zn Амид МПК 2	805	16,2
Co Амид МПК 1	835	17,0
Co Амид МПК 2	850	17,6
Ni Амид МПК 1	775	17,2
Ni Амид МПК 2	770	15,4
Со Нафтенат	715	15,8

Установлено, что введение амидосолей Ni в количестве 2 мас. ч. и амидосоли Zn в количестве 2 мас. ч. позволяет получить резины со значением условной прочности при растяжении 15,4 МПа и 16,2 МПа соответственно, которое практически не отличается от значений, полученных при введении нафтената кобальта. У вулканизаторов, содержащих все остальные исследуемые компоненты, значение условной прочности при растяжении больше.

На рис. 2 представлена зависимость условной прочности вулканизаторов при растяжении от дозировки модифицирующих добавок.

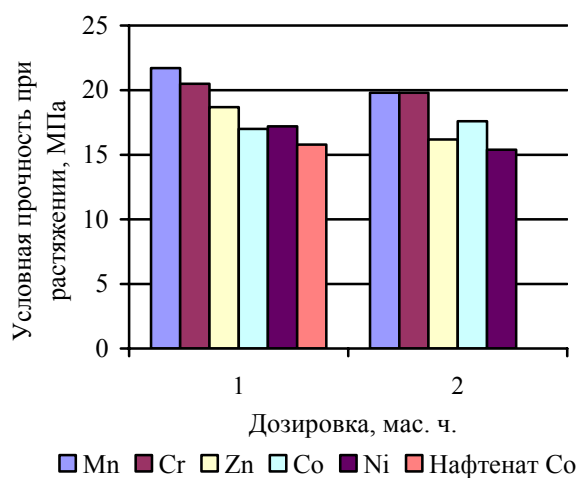


Рис. 2. Зависимость условной прочности вулканизаторов при растяжении от дозировки модифицирующих добавок

С увеличением дозировки модифицирующих добавок условная прочность при растяжении у вулканизаторов уменьшается в незначительной степени. Как и в случае с относительным удлинением при разрыве, у вулканизаторов, содержащих амидосоль Mn в дозировке 1 мас. ч. и амидосоль Co в дозировке 2 мас. ч. наблюдается максимальное значение условной прочности при растяжении.

Для установления прочности связи резины с кордом используется так называемый H-метод. Сущность испытаний заключается в определении силы, необходимой для выдергивания кордной нити из резинового образца, имеющего форму H. За показатель прочности связи принимается максимальная сила H, фиксируемая по шкале разрывной машины в момент выдергивания нити из резинового блока.

Для определения прочности связи единичной нити корда с резиной H-методом использовался жигулевский металлокорд. Металлокорд имеет следующие обозначение: 3Л30, где 3 – количество нитей; Л – латунированный металлокорд; 0,3 – диаметр одной нити, мм.

В табл. 3 приведены результаты испытаний влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка МПК на прочность связи единичной нити корда с резиной H-методом.

Таблица 3

Влияние модифицирующих добавок на прочность связи единичной нити корда с резиной H-методом

Шифр резиновой смеси	Прочность резины с кордом, Н
Mn Амид МПК 1	189,1
Mn Амид МПК 1,5	160,7
Cr Амид МПК 1	181,3
Cr Амид МПК 1,5	177,4
Zn Амид МПК 1	156,8
Zn Амид МПК 1,5	170,5
Co Амид МПК 1	172,5
Co Амид МПК 1,5	183,3
Ni Амид МПК 1	190,1
Ni Амид МПК 1,5	174,4
Co Нафтенат 1	182,3

Из полученных результатов видно, что при введении амидосоли Mn в дозировке 1 мас. ч., Co в дозировке 1,5 мас. ч. и Ni в количестве 1 мас. ч. прочность резины с кордом больше, чем у образца с нафтенатом кобальта. Наибольшее значение прочности резины с кордом наблюдается при введении амидосоли Ni в количестве 1 мас. ч. и равно 190,1 Н.

На рис. 3 представлена зависимость прочности связи резины с кордом от дозировки модифицирующих добавок.

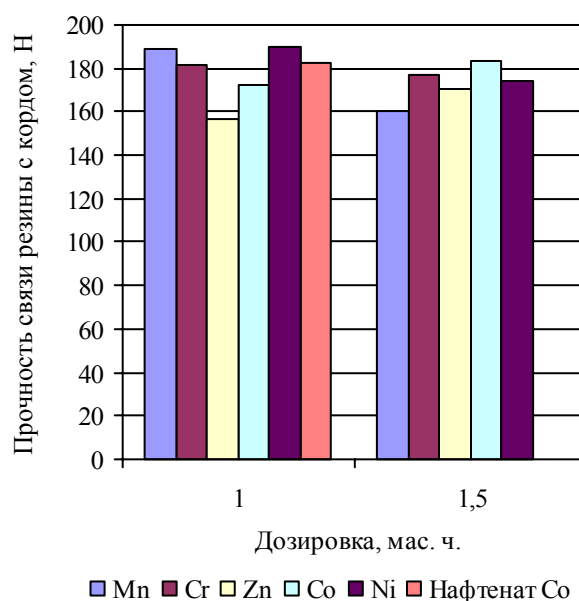


Рис. 3. Зависимость прочности связи резины с кордом от дозировки модифицирующих добавок

Заключение. Установлено, что физико-механические показатели резин – относительное удлинение при разрыве и условная прочность при растяжении – увеличиваются при введении всех исследуемых модифицирующих добавок, за исключением амидосоли Ni, в дозировке 2 мас. ч. Следует отметить, что с увеличением дозировки модифицирующих добавок относительное удлинение при разрыве и условная прочность при растяжении у вулканизатов уменьшаются незначительно.

Введение амидосолей Ni и Mn в дозировке 1 мас. ч. и Co в дозировке 1,5 мас. ч. в брекеры смеси обеспечивает наиболее прочную связь металлокорда с резиной.

Литература

1. Модифицирование резин с целью повышения прочности крепления к металлам / Л. А. Агаянц [и др.] / Тем. обзор. – М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим, 1992. – 80 с.
2. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. – М.: Химия, 1988. – 506 с.
3. Тагер, А. А. Успехи химии и технологии полимеров / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1970. – 203 с.
4. Синтез и исследование свойств полифункциональной модифицирующей добавки на основе малеинизированной канифоли / Т. В. Чернышева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 97–101.

Поступила 26.03.2010

УДК 547.914.2:539.214:678.4.046/048

К. П. Колногоров, аспирант (БГТУ); Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ);
Т. В. Чернышева, науч. сотрудник (БГТУ); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ);
С. И. Шпак, ассистент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ НА ПЛАСТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКУ ВУЛКАНИЗАЦИИ НЕНАПОЛНЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Приведены результаты исследований влияния модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластоэластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей. Установлено, что вязкость резиновых смесей, в которые вводились исследуемые добавки, выше по сравнению с вязкостью резиновой смеси, в которую вводился производственный нафтенат кобальта. Увеличение дозировки всех исследуемых модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли ведет к уменьшению оптимального времени вулканизации. Увеличение дозировки вводимых модифицирующих добавок практически не влияет на скорость вулканизации резиновых смесей.

The results of researches of influence of modifying additives on the basis of maleinised rosin on plastic and elastic properties and vulcanization kinetic of unfilled rubber stocks are given in this article. It has been found, that viscosity of the rubber stock, which contains explored modifying additives in various proportioning is above in comparison with viscosity of the rubber stock, which contains industrial naphthenate of cobalt. Besides, it has been found, that the modification of a proportioning of all explored amidsalts, which have injected into a rubber stock is result ins to diminution of an optimum time of vulcanization. The change of density of inoculating components which have been injected into a tuber stock practically doesn't influence on vulcanization rate.

Введение. Для увеличения работоспособности резиновых изделий наряду с совершенствованием конструкций и технологий их изготовления большое значение имеет повышение качества резин, которое может достигаться как применением новых типов каучуков, усилителей вулканизирующих систем, так и введением в резиновую смесь модификаторов – химически активных веществ, значительно улучшающих качество резиновых смесей и вулканизаторов, а также улучшающих прочность адгезионной связи резины к металлокорду.

Получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств связано не только с синтезом полимеров различного химического строения. Одним из важных методов модификации полимеров является пластификация.

Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них добавок низкомолекулярных веществ – пластификаторов, изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластификаторы вводят в полимер с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации [1–3].

Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние на свойства резиновых смесей – повышают клейкость, уменьшают усадку при формовании и вулканизации. Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизаторов и в некоторых случаях позволяет увеличивать их динамическую выносливость, сопротивление различным видам

старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть. В то же время, при введении пластификаторов практически во всех случаях снижаются прочностные свойства, напряжения при удлинении и твердость резины [4].

Основная часть. Объектом исследований являлись новые рецептуры резиновых смесей, содержащих в качестве модифицирующих добавок амидосоли металлов переменной валентности и цинка, полученные на основе малеинизированной канифоли [5].

В резиновые смеси на основе каучука СКИ-3 в качестве модифицирующих добавок вводились амидосоли малеопимаровой кислоты (МПК), полученные на основе малеинизированной канифоли, следующих металлов: кобальта, марганца, никеля, хрома и цинка в дозировках 1 и 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

В качестве образцов для сравнения использовались смеси на основе СКИ-3 без добавок и смеси, содержащие производственный нафтенат кобальта.

Целью работы было исследование влияния модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластоэластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей.

В настоящее время в резиновой промышленности для оценки одного из показателей реологических свойств – сопротивления деформации сдвига между подвижной и неподвижной поверхностями, наиболее часто используют приборы типа сдвигового ротационного дискового

вискозиметра Муни. При испытании определяют момент сопротивления вращению ротора в материале в зависимости от продолжительности испытания при частоте вращения 2 об/мин и при постоянной заданной температуре. Момент сопротивления выражают в условных единицах и называют вязкостью по Муни.

Сопротивление течению материала под действием внешних сил (свойство, не разрушаясь, поглощать механическую энергию в необратимой форме) называется вязкостью.

Вязкость перерабатываемого материала определяет 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.

С целью исследования влияния полученных модифицирующих добавок на пластозластические свойства резиновых смесей определяли их вязкость на вискозиметре Муни (Alpha Technologies Mooney MV 2000).

Результаты исследований влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка, полученных на основе малеинизированной каучукофилы, на вязкость ненаполненных резиновых смесей на основе СКИ-3 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследований влияния амидосолей МПК на вязкость ненаполненных резиновых смесей

Шифр резиновой смеси	Начальное значение вязкости, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
СКИ-3	26,9	13,5
Со Нафтенат 1	12,7	5,7
Мп Амид МПК 1	17,4	9,4
Мп Амид МПК 2	19,1	9,6
Сг Амид МПК 1	14,4	8,6
Сг Амид МПК 2	19,1	10,8
Зп Амид МПК 1	14,6	7,4
Зп Амид МПК 2	19,2	9,2
Со Амид МПК 1	17,2	9,7
Со Амид МПК 2	16,9	9,8
Ni Амид МПК 1	16,7	9,2
Ni Амид МПК 2	11,0	8,8

В результате исследований было установлено, что при введении всех амидосолей в резиновые смеси на основе СКИ-3 снижается вязкость по Муни во всех случаях в сравнении с резиновой смесью на основе СКИ-3 без добавок.

Установлено, что вязкость резиновой смеси с исследуемыми амидосолями в различных до-

зировках выше по сравнению с вязкостью резиновой смеси, содержащей производственный нафтенат кобальта. Так, для резиновой смеси с производственным нафтенатом кобальта значение вязкости равно 5,7 усл. ед., а минимальное значение вязкости у резиновой смеси, содержащей амидосоль Zn в дозировке 1 мас. ч., составляет 7,4 усл. ед., что в 1,3 раза больше, чем у образца сравнения, содержащего производственный нафтенат кобальта.

Завершающим и важнейшим процессом в производстве резиновых изделий является вулканизация. В процессе вулканизации происходит соединение макромолекул каучука поперечными химическими связями в пространственную вулканизационную сетку, в результате чего уменьшается пластичность резиновых смесей и постепенно увеличивается эластичность вулканизата, улучшаются его физико-механические свойства, сильно возрастают прочность при растяжении, относительное удлинение, морозостойкость, теплостойкость, электрическое сопротивление и т. д.

Введение различных ингредиентов даже в небольших количествах способно ускорить или затормозить процесс вулканизации. В связи с этим представляло интерес изучить влияние амидосолей МПК на кинетику вулканизации резиновых смесей.

Исследование влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка на кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей проводили на виброреометре ODR-2000 в соответствии с ГОСТ 12535-84. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Важными характеристиками, определяющими кинетику вулканизации резиновых смесей, являются оптимальное время вулканизации и скорость вулканизации резиновых смесей.

Из полученных данных табл. 2 видно, что оптимальное время вулканизации для резиновой смеси без добавки составляет 11,43 мин. Значение оптимального времени вулканизации резиновой смеси при введении всех амидосолей, кроме амидосоли Ni в дозировке 1 мас. ч., уменьшается от значения 9,73 до 4,68 мин. Значение оптимального времени вулканизации увеличивается при введении амидосоли Ni в дозировке 1 мас. ч. до 13,29 мин.

Для резиновой смеси, содержащей производственный нафтенат кобальта, значение оптимального времени вулканизации составляет 5,72 мин. Минимальное значение оптимального времени вулканизации у резиновой смеси, содержащей амидосоль Со в дозировке 2 мас. ч., составляет 4,68 мин и амидосоль Мп в дозировке 2 мас. ч. – 4,85 мин, что ниже в сравнении с производственным нафтенатом Со.

Таблица 2

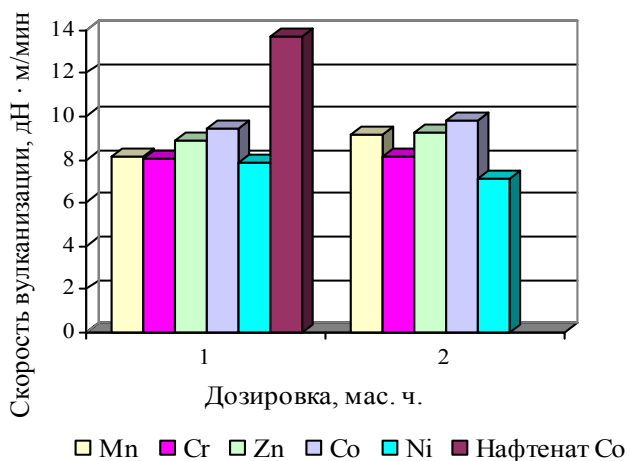
**Результаты исследований влияния модифицирующих добавок на кинетику вулканизации
ненаполненных резиновых смесей**

Шифр резино- вой смеси	Минимальный крутящий момент, дН · м	Максимальный крутящий момент, дН · м	Время достиже- ния максималь- ного крутящего момента, мин	Время, необхо- димое для уве- личения крутя- щего момента на 90% от раз- ницы max и min крутящих моментов, мин	Скорость вулк- анизации, дН · м/мин	Время достиже- ния максималь- ной скорости вулканизации, мин
СКИ-3	2,52	13,79	24,00	11,43	8,76	2,22
Со Нафтенат 1	1,20	15,57	28,99	5,72	13,68	1,96
Mn Амид МПК 1	1,83	15,45	28,99	6,49	8,09	1,88
Mn Амид МПК 2	1,52	16,55	27,02	5,35	9,16	1,89
Cr Амид МПК 1	1,22	15,81	28,98	8,90	7,99	1,85
Cr Амид МПК 2	1,54	17,42	28,48	6,62	8,08	2,02
Zn Амид МПК 1	1,22	15,61	28,98	9,34	8,89	1,77
Zn Амид МПК 2	1,56	16,91	28,90	5,82	9,18	1,88
Co Амид МПК 1	1,52	16,04	28,99	8,15	9,40	1,85
Co Амид МПК 2	1,45	15,71	28,96	4,68	9,77	1,80
Ni Амид МПК 1	1,49	16,15	28,99	13,29	7,83	1,88
Ni Амид МПК 2	1,60	16,81	28,99	9,73	7,07	2,13

Увеличение дозировки всех амидосолей, введенных в ненаполненную резиновую смесь, приводит к уменьшению оптимального времени вулканизации.

Было установлено, что скорость вулканизации для резиновой смеси без добавки составляет 8,76 дН · м/мин. При введении почти всех амидосолей МПК в количестве 1 мас. ч. и 2 мас. ч. скорость вулканизации изменяется незначительно. Наибольшее значение этого показателя у амидосолей Со и Мп в дозировке 2 мас. ч.

На рисунке представлена зависимость скорости вулканизации ненаполненной резиновой смеси от содержания амидосолей, введенных в резиновую смесь в дозировке 1 мас. ч. и 2 мас. ч. на 100 мас. ч. СКИ-3.



Зависимость скорости вулканизации от дозировки модифицирующих добавок

Из рисунка видно, что изменение концентрации модифицирующих добавок, введенных в резиновую смесь, практически не влияет на скорость вулканизации.

Заключение. Установлено, что наилучшим комплексом свойств, оказывающим влияние на пластоэластические характеристики и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей, обладают модифицирующие добавки, содержащие амидосоли Со и Мп МПК в дозировках 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука СКИ-3.

Литература

1. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е изд. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.
3. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков / П. А. Кирпичников [и др.]. – Л.: Химия, 1989. – 264 с.
4. Кулезнев, В. Н. Пластифицирующие добавки / В. Н. Кулезнев, Г. И. Григорян, Б. А. Догадкин. // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. – 1971. – Т. 13. – № 1. – С. 55–58.
5. Синтез и исследование свойств полифункциональной модифицирующей добавки на основе малеинизированной канифоли / Т. В. Чернышева [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 101–105.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.4.026

Е. П. Усс, аспирант (БГТУ); А. В. Касперович, доцент (БГТУ); Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РЕЗИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

Определяющее влияние на ресурс работы уплотнителей оказывают технические характеристики резины. Модифицирование существующих каучуков и резин является одним из наиболее доступных способов улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств эластомерных композиций, поскольку позволяет получать резины с заданными свойствами без существенного изменения технологии их производства. Предложен вариант модифицирования резиновых уплотнителей в жидком полиоксиэтиленгликоле. Статья посвящена исследованию структуры и свойств вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков с серной и полуживотной вулканизующими системами. Результаты исследований показали, что модифицирование в жидкой среде позволяет получать резины с увеличенной плотностью поперечных сшивок, что обеспечивает улучшение ряда эксплуатационных показателей эластомерных композиций. Установлено, что наилучший комплекс свойств достигается при термостатировании в среде полиэтиленгликоля резин на основе БНКС-18 и БНКС-40 при температуре 140°C в течение 60 и 75 мин соответственно.

The determining influence on a resource of work of sealants is rendered with technical characteristics of rubber. Modifying of existing raw rubbers and vulcanizates is one of the most accessible ways of improvement of physicomachanical and operational properties of elastomer compositions as allows to receive rubbers with the set properties without essential change of technology of their manufacture. The authors offer new variant of modifying of rubber sealants in liquid polyethylene glycol. The article is devoted to research of structure and properties of vulcanizates based on butadiene-nitrile rubbers with the sulfur and semi-effective curing systems. Results of researches have shown, that modifying in the liquid environment allows receiving rubbers with the increased crosslink density, which provides improvement of some operational parameters of elastomer compositions. It is established, that the best complex of properties is achieved at thermostating in polyethylene glycol of rubbers based on NBR-18 and NBR-40 at temperature 140°C during 60 and 75 min respectively.

Введение. Развитие современного машиностроения требует создания и постоянного совершенствования уплотнительных устройств на основе эластомерных материалов, обеспечивающих герметизацию соединений деталей машин и аппаратов. Уплотнительные детали работают в жестких условиях эксплуатации, при этом доступ к ним ограничен, а срок их службы должен быть не менее, чем срок эксплуатации базовых элементов.

В связи с этим требования, предъявляемые к современным конструкционным полимерным материалам, и предопределяют интенсификацию фундаментальных исследований с целью изыскания совершенно новых нетрадиционных способов модифицирования полимеров. При этом недопустимо значительное удорожание быстроизнашивающихся деталей и существенное изменение технологии их производства.

Необходимые свойства уплотнительных материалов могут быть достигнуты при поверхностно-объемном модифицировании резин в жидкой среде. Проведенные ранее исследования свидетельствуют об улучшении ряда эксплуатационных показателей изделий, при этом на поверхности резины формируется полимерная пленка, обладающая озоностойкими свойствами [1].

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование взаимосвязи структуры и

свойств вулканизатов, модифицированных в жидкой среде.

Сущность модифицирования формовых резинотехнических изделий заключается в следующем: вначале резину подвергают вулканизации в пресс-форме, а затем термостатированию в жидкой среде при температуре 140°C и различных временных параметрах [2].

В качестве жидкой среды использовали полиоксиэтиленгликоль или, как принято его называть, полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 400, представляющий собой бесцветную вязкую жидкость с незначительным характерным запахом. Выбор ПЭГ в качестве теплоносителя обоснован в работе [2]. В качестве объектов исследования были выбраны эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18 и БНКС-40 с полуживотной и серной вулканизующими системами соответственно. Резины на основе данных каучуков применяются в основном для производства уплотнительных изделий, работающих в среде масла и бензина. Для сравнения использовали исходные резины, свулканизованные в прессе при температуре 143°C в течение 30 мин.

Физико-механические свойства исследуемых материалов определяли на разрывной машине Тензометр Т 220 DC (ф. Alpha Technologies) в соответствии с ГОСТ 270-75. Твердость

по Шору А резин измеряли на приборе DIGI-TEST Автомат (ф. Bareis) по ГОСТ 263-75. Накопление остаточной деформации сжатых образцов оценивали после старения при 100°C в течение 24 ч в соответствии с ГОСТ 9.029-74.

Плотность поперечного сшивания модифицированных вулканизатов определяли по уравнению Флори – Ренера на основании данных равновесного набухания в толуоле при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ [3].

Исследование морфологии исходной и модифицированной резины проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического микроанализа EDX JED-2201 (ф. Jeol).

В табл. 1 представлены данные по условной прочности при растяжении, относительному удлинению при разрыве, твердости в зависимости от продолжительности термостатирования исследуемых вулканизатов.

Из данных таблицы видно, что увеличение продолжительности термостатирования резин на основе БНКС-18 до 60 мин, а резин на основе БНКС-40 до 75 мин приводит к снижению равновесной степени набухания и соответственно увеличению густоты сетки; дальнейшее модифицирование снижает плотность поперечных сшивок и приводит к ухудшению свойств вулканизатов. При этом наибольшей плотности цепей сетки соответствует максимальное значение условной прочности при растяжении.

Поскольку полиоксиэтиленгликоль представляет собой неионогенное поверхностно-активное вещество, то увеличение плотности сетки может быть связано с коллоидно-химическими процессами, протекающими в резине [4, 5]. На основании полученных данных можно предположить, что молекулы низкомолекулярного ПЭГ проникают как в поверхностные слои обрабатываемого изделия, так и в объем резин на основе БНКС с различной полярностью, а дальнейшее действие ПЭГ может быть связано с образованием межмолекулярных химических связей между концевыми ОН-группами полиэтиленгликоля и нитрильными группами каучука.

Следует отметить, что применение низкомолекулярного полиоксиэтиленгликоля оказывает наибольшее влияние на прочность резин на основе БНКС-18, что, вероятно, связано с тем, что в бутадиен-нитрильных каучуках ПЭГ ведут себя как поверхностно-активные вещества со значительной дифильностью молекул [5]. Известно [4], что поверхностно-активное вещество в среде каучука образует так называемые обратные мицеллы (полярные группы дифильных молекул концентрируются в ядре мицеллы), при этом происходит сольubilизация нерастворимых в эластомере компонентов вулканизирующей системы. При термостатировании в присутствии ПЭГ можно предположить, что ассоциаты нитрильных групп и полярные вулканизирующие агенты сольubilизируются в полярном ядре обратных мицелл ПЭГ.

Таблица 1

Влияние степени поперечного сшивания на физико-механические свойства вулканизатов

Продолжительность термостатирования, мин	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	Плотность поперечного сшивания, $\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
Резина на основе БНКС-18						
Исходная	2,16	13,3	2,22	10,70	200	74,2
30	2,34	11,6	1,92	10,20	245	73,0
45	2,16	13,3	2,22	11,01	220	75,5
60	2,08	14,8	2,46	12,00	210	76,4
75	2,14	14,0	2,32	11,58	210	75,7
90	2,20	13,7	2,28	11,33	210	75,6
Резина на основе БНКС-40						
Исходная	2,48	5,35	0,88	10,51	260	75,0
30	2,76	4,3	0,71	9,44	285	71,6
45	2,70	4,4	0,73	10,03	270	74,0
60	2,48	5,3	0,88	10,45	260	75,4
75	2,40	5,5	0,92	10,99	260	77,0
90	2,53	5,1	0,84	10,17	250	76,6

При этом благодаря локальному концентрированию и выгодной взаимориентации в мицеллах ПЭГ наблюдается увеличение скорости химических реакций, приводящих к повышению густоты сетки. Снижение эффективности действия ПЭГ в резинах на основе более полярного каучука БНКС-40, вероятно, объясняется различиями в структуре бутадиен-нитрильных каучуков с разным содержанием нитрильных групп. В данном случае ассоциации нитрильных групп и концентрированию их в мицеллах ПЭГ препятствует сильное межмолекулярное взаимодействие. В связи с этим, вероятно, можно полагать, что в этих резинах происходит ассоциация молекул ПЭГ с соседними полярными макромолекулами каучука с образованием дополнительных физических вулканизационных узлов. Данный факт указывает на специфичность строения модифицированных резин и обуславливает более высокие физико-механические показатели по сравнению с исходной резиной.

Таким образом, при модифицировании в жидкой среде меняется молекулярная структура вулканизационной сетки и улучшается комплекс упруго-прочностных свойств резин.

Остаточная деформация при сжатии (ОДС) является важным показателем для оценки герметизирующей способности уплотнительных резин. В связи с этим представляло интерес изучить уровень накопления ОДС модифицированных вулканизатов (рис. 1).

Как известно [6], накопление ОДС в резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков в основном зависит от содержания акрилонитрила в каучуке, структуры и плотности пространственной сетки, условий испытаний.

Из данных табл. 1 и рис. 1 видно, что большей степени сшивания соответствует наименьший уровень накопления остаточных деформаций. Это, вероятно, можно объяснить тем, что при термостатировании в полиэтиленгликоле образование более плотной сетки прочных поперечных химических связей затрудняет реализацию межмолекулярных физических взаимодействий, а, следовательно, способствует более полному восстановлению образца после снятия нагрузки [4]. При малой густоте сшивания между цепями макромолекул возникают слабые межмолекулярные взаимодействия, которые под действием температуры и деформации сжатия могут легко распадаться и образовываться в новых местах, фиксируя сетку в напряженном состоянии, что приводит к увеличению уровня накопления остаточных деформаций сжатия.

Следует отметить, что наименьшим значением ОДС обладают вулканизаты, содержащие моносulfидные и углерод-углеродные связи [6]. В связи с этим можно предположить, что при модифицировании в жидкой среде снижение уровня накопления ОДС происходит в результате разрушения слабых полисulfидных связей вулканизатов, сопровождающихся снижением степени их сульфидности.

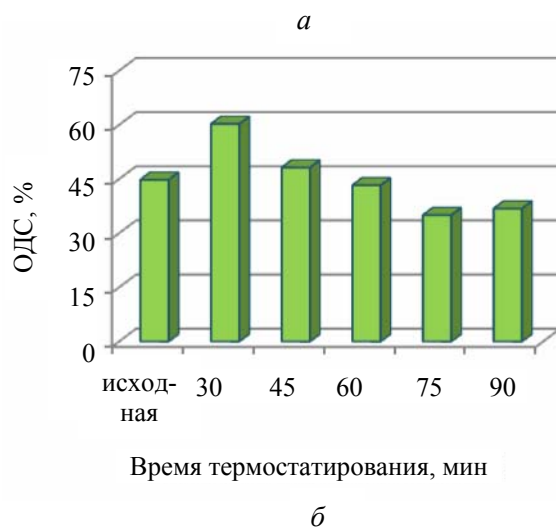
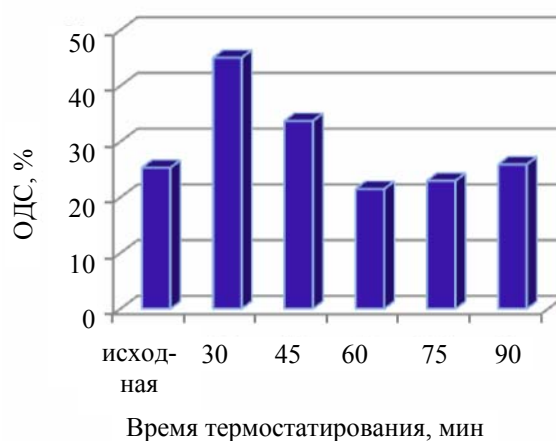


Рис. 1. Изменение сопротивления накоплению остаточных деформаций при сжатии исследуемых эластомерных композиций
а – резины на основе БНКС-18;
б – резины на основе БНКС-40

Для получения данных о влиянии модифицирования на структуру резин были исследованы верхний и внутренний срезы стандартных образцов резины, используемых при определении уровня ОДС. При этом плотность сшивок определяли для резин на основе БНКС-18 и БНКС-40, модифицированных в жидкой среде при температуре 140°C в течение 60 и 75 мин соответственно. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность поперечного сшивания в различных срезах образца

Срез образца	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	Плотность поперечного сшивания, $\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	Плотность поперечного сшивания, $\nu \cdot 10^4$, моль/см ³
	исходная			модифицированная		
Резина на основе БНКС-18						
Верхний	2,16	13,50	2,24	2,08	14,90	2,47
Внутренний	2,39	11,30	1,87	2,23	12,40	2,06
Резина на основе БНКС-40						
Верхний	2,47	5,36	0,89	2,35	5,71	0,95
Внутренний	2,61	5,04	0,84	2,49	5,18	0,86

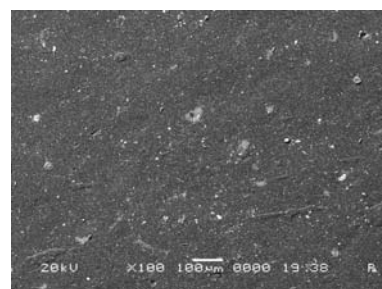
Из данных табл. 2 следует, что плотность поперечного сшивания модифицированных резин выше во внешних слоях по сравнению с исходной резиной, причем плотность сшивания во внутренних слоях у модифицированной резины на основе БНКС-40 достигает значения плотности сшивания в верхних слоях исходной резины. Полученные данные свидетельствуют об изменении структуры эластомерной композиции при поверхностно-объемном модифицировании в жидком полиоксиэтиленгликоле.

Таким образом, модифицирование в ПЭГ позволяет получать резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков со значительно большей густотой сетки, при которой наблюдаются более низкие значения остаточных деформаций.

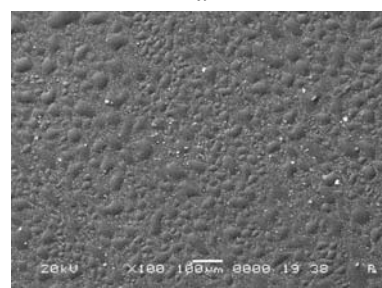
Для изучения структуры исходных и модифицированных резин на основе БНКС-18 были проведены микроскопические исследования поверхностных и внутренних срезов стандартных образцов резин, используемых при определении ОДС. В ходе исследования поверхностного и внутреннего слоев модифицированных вулканизатов обнаружены существенные морфологические изменения, которые, по-видимому, приводят к изменению технических показателей исследуемых резин (рис. 2). Из рис. 2 (б, в) видно, что модифицированные резины характеризуются измененной структурой как поверхности, так и объема образца, что не наблюдается у исходной резины (рис. 2, а). При деформации резин наличие таких микронеровностей, вероятно, может облегчить ориентацию макромолекул по направлению приложения нагрузки, что приводит к улучшению упруго-прочностных свойств вулканизатов.

Таким образом, улучшение физико-механических свойств модифицированных резин, вероятно, связано со структурными изме-

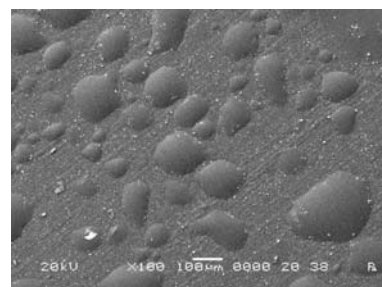
нениями в эластомерной матрице и повышением плотности сетки вулканизатов.



а



б



в

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности (б) и внутреннего слоя (в) исходной (а) и модифицированной (б, в) резин

Закключение. Таким образом, анализ структуры модифицированных резин показал, что модифицирование в жидкой среде приводит к

увеличению плотности поперечного сшивания и улучшению упруго-прочностных свойств резин, а также позволяет снизить скорость накопления остаточной деформации в процессе их старения в сжатом состоянии.

Литература

1. Обеспечение озоностойкости РТИ из резин на основе БНК путем их модификации / И. С. Пятов [и др.] // Каучук и резина, 2007. – № 2. – С. 14.
2. Усс, Е. П. Влияние теплоносителя на свойства вулканизатов / Е. П. Усс, А. В. Касперович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Минск, 2008. – Вып. XVI. – С. 90–93.
3. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
4. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
5. Особенности структурообразования серных вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков с полиоксиэтиленгликолями / А. Г. Фомин [и др.] // Каучук и резина, 1980. – № 10. – С. 12–15.
6. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.4.019.3

Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);
А. В. Касперович, доцент (БГТУ); В. В. Мозгалева, ассистент (БГТУ)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОЛИЭФИРНЫМ КОРДОМ

Проведено исследование возможности применения комбинации модификаторов, состоящей из гексаметоксиметилмеламиновой смолы (ГМММ) и малеида Ф, в рецептуре каркасной резиновой смеси с целью повышения адгезионных свойств в системе «резина – полиэфирный корд». В результате исследований выявлено, что введение ГМММ в эластомерную композицию позволяет повысить стойкость вулканизатов к тепловому старению.

Анализ данных прочности связи резины с кордом показал, что увеличение содержания ГМММ в эластомерной композиции не обеспечивает образования достаточно прочных связей на границе раздела «адгезив – резина». В то же время исследования прочности связи резины с кордом, полученные при различных температурах, показали, что наилучший комплекс адгезионных свойств обеспечивает комбинация малеид Ф : ГМММ в соотношении 1,5 : 0,5 мас. ч.

Investigation of the possibility of applying combinations of modifiers, containing hexamethoxymethylmelaminely pitch (cymely pitch) and maleid F, in the carcass rubber formulation to improve adhesive properties in the «rubber – polyester cord» system is made. The experiments reveal that addition of cymely pitch to the elastomeric composition allows to increase vulcanizate resistance to heat aging.

The analysis of the data of bonding strength between rubber and cord has shown that cymely pitch increase in the elastomeric composition does not provide formation of strong enough linkage on the border «adhesive – rubber». Besides the study of the bonding strength between rubber and cord, obtained at various temperatures, has shown that the best set of adhesive properties is provided by a combination of maleid F : cymely pitch in the ratio 1,5 : 0,5 phr.

Введение. Современные шины должны обеспечивать высокую безопасность движения при высокой скорости, иметь стабильные габариты, повышенную износостойкость протектора и ремонтпригодность. Этим требованиям отвечают шины радиальной конструкции с металлокордом в брекером и текстильным или металлическим кордом в каркасе.

С целью снижения массы, материало- и трудоемкости изготовления таких шин разрабатываются и изготавливаются автопокрышки с уменьшенным числом слоев на основе высокопрочных текстильных кордов в каркасе. К ним относятся капроновый и анидный корд для каркаса грузовых шин, анидный и полиэфирный корд для каркаса легковых радиальных шин. Легковые радиальные шины с одним слоем анидного или полиэфирного корда в каркасе наряду с меньшей массой и материалоёмкостью имеют также преимущество перед аналогичными шинами с двумя слоями вязкого корда в каркасе и диагональными по работоспособности.

Снижение количества слоев каркаса уменьшает общую поверхность контакта нитей текстильного корда с резиной и, следовательно, увеличивает сдвиговые напряжения на границе раздела.

Полиэфирный корд отличается превосходными механическими свойствами. К ним относятся – прочность при растяжении, стабильность размеров, термостабильность, более низ-

кая плотность по сравнению с вязким и полиамидным кордами [1].

Классические технические полиэфирные волокна применяются в каркасах легковых покрышек с момента внедрения этого волокна в производство. Учитывая высокую усадку волокна при воздействии температуры в процессе вулканизации необходимо после извлечения из пресс-формы подвергать стабилизации покрышки на специальных устройствах-стабилизаторах, для того, чтобы не происходило изменение формы покрышки.

Основная часть. Большинство волоконообразующих полимеров являются полярными, к ним относится и полиэфирный корд. Из-за сильной полярности их связь с полимерами обкладочных резин весьма незначительна вследствие большого различия в плотности энергии когезии [2]. Одним из эффективных путей повышения прочности связи в системе «корд – адгезив – резина» является усиление взаимодействия компонентов адгезива и каркасной резины в граничном слое, сопровождающееся образованием прочной сетки [3].

В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния соотношения модифицирующих добавок в рецептуре эластомерных композиций на прочность системы «шинная резина – полиэфирный корд».

Объектами исследования являлась каркасная резиновая смесь на основе комбинации каучуков НК и СКН-3 в соотношении 50 : 50,

содержащая в качестве модификатора малеид Ф – продукт, представляющий собой композицию, состоящую из 75% метафенилендималеимида, 20% фракций С₁₇₋₂₀ и 5% пластификатора нефтяного происхождения. Малеид Ф является химическим модификатором многоцелевого назначения для резиновых смесей на основе непредельных каучуков, используемых в производстве крупногабаритных шин и шин массового ассортимента. Его применение повышает прочность связи резинотекстильных систем на 20%, увеличивает устойчивость резиновых смесей к преждевременной вулканизации и термостабильность вулканизатов, позволяет получать резины с высокой усталостной прочностью, особенно после термического старения. По эффективности действия и физико-химическим свойствам находится на уровне лучших мировых аналогов [4].

В качестве исследуемой добавки использовалась гексаметоксиметилмеламиновая смола (ГМММ). Химизм процесса адгезии основан на том, что ГМММ имеет до шести оксиметильных групп, потенциальных доноров метилена для образования связи с метиленовым акцептором, например, резорцином. При нормальных условиях вулканизации эти два компонента реагируют с образованием взаимных связей в резиновой смеси, что приводит к повышению удельного напряжения и твердости [5].

ГМММ вводилась в резиновую смесь с малеидом Ф в соотношениях 0,5 : 1,5; 1,0 : 1,0; 1,5 : 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция и вулканизаты на ее основе, содержащая 2,0 мас. ч. малеида Ф.

На прочность резин оказывают существенное влияние рецептурно-технологические факторы: природа каучука, тип и содержание наполнителей и мягчителей, степень вулканизации, содержание наполнителя, время действия напряжения, условия испытаний и др.

Физико-механические показатели исследуемых резин представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние дозировки ГМММ на физико-механические показатели резин

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Малеид Ф - 2,0	512,6	24,6
1,5 : 0,5	471,4	22,5
1,0 : 1,0	496,7	24,4
0,5 : 1,5	480,6	23,8

Разрушение эластомеров под влиянием механических сил происходит в результате локального прекращения взаимодействия между атомами и молекулами, приводящего к разрыву, растрескиванию, раздиру и другим явлениям. Прочность является основной характеристикой конструкционных материалов и определяет сопротивление материала разрушению под влиянием механических воздействий.

При длительном хранении или эксплуатации каучуков, резин и резиновых изделий изменяются их физические, химические и механические свойства. Основной причиной таких изменений свойств является окисление каучуков и резин. Воздействие тепла, механических деформаций и присутствие катализаторов окисления активируют и ускоряют окисление каучуков и резин. В процессе эксплуатации шины в слоях каркаса и брекера развиваются повышенные температуры, что приводит к расслоению, а значит к уменьшению ходимости шин. Поэтому помимо высоких прочностных показателей шинные резины должны обладать хорошей теплостойкостью и низким теплообразованием. В связи с этим были проведены исследования по определению стойкости резин к тепловому старению при 100°C в течение 72 ч (табл. 2). Как видно из данных, представленных в табл. 2, введение гексаметоксиметилмеламиновой смолы во всех исследуемых дозировках способствует повышению теплостойкости резины. Так, наилучшие показатели коэффициента старения наблюдаются для вулканизатов, содержащих модификаторы малеид Ф : ГМММ в соотношении 1,5 : 0,5 мас. ч.

Таблица 2

Влияние дозировки ГМММ на стойкость резин к тепловому старению

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Коэф. старения по относительному удлинению при разрыве	Коэф. старения по усл. прочности при растяжении
Малеид Ф - 2,0	0,57	0,80
1,5 : 0,5	0,72	0,88
1,0 : 1,0	0,68	0,79
0,5 : 1,5	0,71	0,83

Для данной эластомерной композиции коэффициент старения по условной прочности при растяжении равен 0,72 (у образца сравнения – 0,57), а коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве – 0,88 (образец сравнения – 0,80). Вероятно, введение гексаметоксиметилмеламиновой смолы в резиновые смеси способствует образованию в процессе

вулканизации более прочных поперечных связей, которые в меньшей степени подвержены термоокислительной деструкции.

Исследуемая резиновая смесь предназначена для изготовления основных слоев каркаса, поэтому важным аспектом является определение влияния ГМММ на прочность связи резины с полиэфирным кордом. Результаты испытаний по определению прочности связи в системе «шинная резина – полиэфирный корд» при нормальных условиях представлены в табл. 3.

Таблица 3
Влияние дозировки ГМММ на прочность связи резина – корд (при н. у.)

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Прочность связи, Н	
	18ПДУ (ОАО «Могилевхимволокно»)	8ПДУ (ОАО «Гроднохимволокно»)
Малеид Ф - 2,0	110,0	114,7
1,5 : 0,5	164,7	150,7
1,0 : 1,0	142,0	136,0
0,5 : 1,5	156,0	126,7

Из табл. 3 видно, что прочность связи в системе «шинная резина – полиэфирный корд» различается для образцов, изготовленных на различных предприятиях и составляет, при использовании в эластомерных композициях только малеида Ф, для полиэфирного корда ОАО «Могилевхимволокно» 110 Н, ОАО «Гроднохимволокно» – 114,7 Н.

Введение гексаметоксиметилмеламиновой смолы во всех дозировках приводит к увеличению прочности связи резины с кордом. Анализ результатов исследования с полиэфирным кордом, изготовленным на ОАО «Гроднохимволокно», показал, что увеличение дозировки ГМММ не приводит к повышению монолитности резинокордной системы. Так, при введении 0,5 мас. ч. смолы, прочность связи резины с кордом составляет 150,7 Н, но с дальнейшим увеличением содержания гексаметоксиметилмеламиновой смолы данный показатель уменьшается до 126,7 Н.

При испытаниях полиэфирного корда производства ОАО «Могилевхимволокно» было также выявлено, что оптимальной дозировкой ГМММ в рецептуре эластомерной композиции является 0,5 мас. ч., при этом наблюдается максимальное значение прочности связи резины с кордом – 164,7 Н.

В табл. 4 представлены результаты испытаний образцов по определению адгезионных

свойств резины с полиэфирным кордом при температуре 120°C.

Из табл. 4 видно, что для образцов, не содержащих ГМММ, значения показателя прочности связи резины с кордом несколько ниже, чем для резин с ГМММ, за исключением использования комбинации модифицирующих добавок в дозировках 0,5 мас. ч. малеид Ф и 1,5 мас. ч. ГМММ. В этом случае для системы «шинная резина – полиэфирный корд» прочность связи с кордом ОАО «Могилевхимволокно» составляет 143,3 Н, а с кордом «Гроднохимволокно» – 128,0 Н, в то время как для резин без ГМММ эти показатели 110,0 и 114,0 Н соответственно.

Таблица 4
Влияние дозировки ГМММ на прочность связи резина – корд (при 120°C)

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Прочность связи, Н	
	18ПДУ (ОАО «Могилевхимволокно»)	8ПДУ (ОАО «Гроднохимволокно»)
Малеид Ф - 2,0	124,7	102,0
1,5 : 0,5	143,3	128,0
1,0 : 1,0	133,3	112,0
0,5 : 1,5	110,7	99,3

Сравнительный анализ данных прочности связи резины с кордом, полученных при различных температурах, показал, что наилучший комплекс адгезионных свойств обеспечивает комбинация малеид Ф : ГМММ в соотношении 1,5 : 0,5 мас. ч.

Закключение. Таким образом, в результате исследований установлено, что введение ГМММ в каркасную резиновую смесь позволяет повысить стойкость вулканизатов к тепловому старению. Можно предположить, что в процессе вулканизации ГМММ, ввиду наличия функциональных групп, способствует образованию вулканизационной сетки с термически устойчивыми поперечными связями.

Анализ данных прочности связи резины с кордом показал, что увеличение содержания ГМММ в эластомерной композиции не обеспечивает образование достаточно прочных связей на границе раздела «адгезив – резина», вероятно, из-за образования межфазных связей меньшей энергии, чем при использовании только модификатора малеида Ф. В то же время введение данной модифицирующей добавки в дозировке 0,5 мас. ч. может способствовать более равномерному распределению межфазных связей в граничной области, что

может приводить к более равномерному распределению напряжений при нагружении резинокордной системы, а значит, большей прочности связи корда с резиной.

Литература

1. Шмурак, И. Л. Шинный корд и технология его обработки / И. Л. Шмурак. – М.: Науч.-тех. центр «НИИШП», 2007. – 220 с.
2. Узина, Р. В. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности / Р. В. Узина. – М.: Химия, 1973. – 208 с.

3. Адгезионные закономерности в системе «адгезив – резина» / А. Г. Шварц [и др.] // Каучук и резина. – 1989. – № 8. – С. 23–26.

4. Каблов, В. Ф. Малеид Ф – модификатор резиновой смеси / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. В. Ушакова // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 4–7.

5. Влияние состава модифицирующей группы на стабильность прочности связи в системе «металлокорд – резина» / Ц. Б. Портной [и др.] // Каучук и резина. – 2004. – № 2. – С. 22–25.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.01:539.37

В. В. Мозгалева, ассистент (БГТУ); Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ);
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); А. В. Касперович, доцент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ИСПЫТАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЕЗИН

Используемые в настоящее время методики испытаний резин различных элементов конструкции шин не отражают их реального поведения при эксплуатации на автомобилях. На основании анализа литературных данных и проведенных предварительных испытаний резин различных конструктивных элементов шин следует, что используемые в настоящее время методики испытаний резин различных элементов конструкции шин не отражают их реального поведения при эксплуатации на автомобилях и зачастую являются неинформативными. Предлагаемая научная идея основана на необходимости учета реальных деформаций и температур, возникающих в процессе эксплуатации. Использование новейшего оборудования и научно обоснованных режимов воздействия позволит наиболее точно оценивать и прогнозировать поведение резин в условиях, приближенных к реальным.

Techniques of tests various design rubbers elements of tires now in use, don't reflect their real behavior at operation in cars and consequently are not informative. The scientific idea consists that in work for the first time taking into account modern scientific knowledge, received both domestic, and foreign scientists in area of physics and chemistry of rubbers and also in the field of a destructive and nondestructive methods of testing. Scientifically proved modes of tests which will allow to estimate and predict most precisely behavior of rubbers in the conditions approached to the real will be developed.

Введение. В настоящее время все больший акцент при производстве автомобильных шин ставится на их качестве, которое характеризуется, прежде всего, их ходимостью. В условиях высокой конкуренции как на рынке производителей автомобильных шин, так на рынке сырья для их производства применения стандартных подходов при оценке работоспособности недостаточно. Так, например, ведущие производители автопокрышек (Continental, Goodyear и т. д.) до 35% прибыли направляют на проведение закрытых научных исследований.

В данной работе исследуется эффективность испытания резин для подканавочного слоя пневматических шин при различных режимах деформирования и температурах. На основании сравнения результатов испытаний при нормальных условиях и в температурных условиях, наиболее приближенных к эксплуатационным, будет проведена оценка целесообразности проведения такого рода испытаний.

Основная часть. Объектом исследования являлись шинные резины различных рецептур (PC1 и PC2) для подканавочного слоя сверхкрупногабаритных шин на основе натурального каучука (НК). Испытания проводились на тензомере «Instron 2020» фирмы Alpha Tehnology, позволяющем моделировать различные режимы деформаций резины в широком интервале температур. В частности, резины испытывались по ГОСТ 270-75, а также в режиме деформации, при которой образец подвергался растяжению до 100%, затем в течение 10 с проходил процесс релаксации и далее растягивался до разрыва. Испытания проводились при температурах 20 и 110 °С.

Результаты испытаний по ГОСТ 270-75 при температурах 20 и 110 °С представлены на рис. 1.

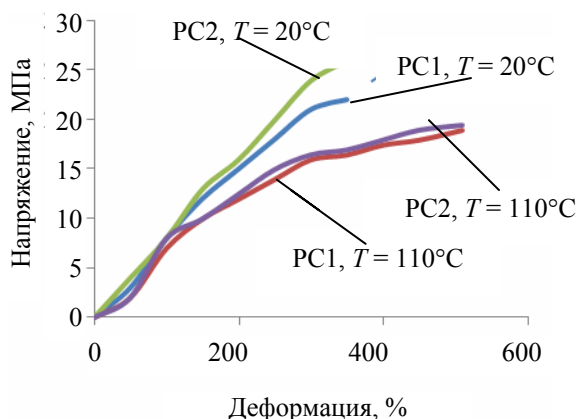


Рис. 1. Результаты испытаний резин PC1 и PC2 по ГОСТ 270-75 при различных температурах

На рис. 2 представлен график зависимости условного напряжения от деформации исследуемых резин в специально запрограммированном режиме.

Анализ результатов исследований, представленных на рис. 1 и 2, показал, что при испытании резин по ГОСТ 270-75 наилучшее поведение демонстрирует резина на основе резиновой смеси PC2.

Так при температуре 20 °С (рис. 1) данная эластомерная композиция имеет большее значение условного напряжения при разрыве, чем на основе PC1, а при температуре 110 °С результаты практически одинаковы.

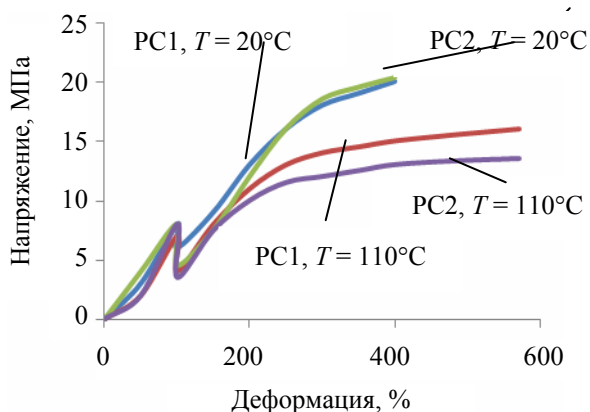


Рис. 2. Результаты испытаний резин PC1 и PC2 по экспериментальной методике при различных температурах

Однако при испытании по предложенной авторами экспериментальной методике, результаты, на первый взгляд абсолютно противоположные. Как показано на рис. 2, более выгодным набором свойств обладает резина на основе резиновой смеси PC1, т. к. при 20°C одинаковые прочностные свойства с PC1, а при 110°C условное напряжение при разрыве даже выше, чем у резины на основе PC2.

Полученный результат можно объяснить с точки зрения совокупности влияния режима деформации и температурного воздействия. Температурное воздействие на резину, как при испытании, так и в рабочих условиях, может быть как кратковременным (режимы нагревания-охлаждения), так и длительным (при старении). Соответственно, состав резины должен подбираться исходя из условий эксплуатации элемента шины.

Старение полимерного материала – совокупность физических и химических процессов, происходящих в полимерном материале и приводящих к необратимым изменениям свойств. Также одним из основных понятий является стойкость полимерного материала к старению, которая характеризует свойство полимерного материала сохранять значение характерного показателя (или показателей) старения в пределах, установленных в нормативно-технической документации, при старении в заданных условиях. Наиболее часто степень старения резин характеризуют коэффициентом старения, т. е. через относительное изменение значения физико-механического показателя резины, соответствующее заданной продолжительности испытания. При этом коэффициент старения может быть рассчитан для различных показателей. Для этих целей обычно выбирают физико-механические показатели, наиболее сильно меняющиеся при старении.

Не менее значительную информацию об эксплуатационных характеристиках можно получить и при помощи другого рода термического воздействия – кратковременного, при котором не происходит необратимых изменений в структуре резин, характерных для процессов старения.

Наиболее полную информацию о резинах в высокоэластичном состоянии дает временная зависимость модуля упругости $E(t)$, типичный вид которой представлен на рис. 3 [1, 2]. Как видно из рисунка, имеются три области, описывающие деформационные свойства резины с характерными значениями модулей упругости: I – область стеклообразного состояния с модулем E_c , II – переходная область с модулем, меняющимся от E_c до начального значения высокоэластичного (равновесного) модуля E'_p и III – область высокоэластичности, в которой происходит медленная физическая релаксация, по завершению которой материал характеризуется значением равновесного модуля упругости E_p . [1, 2]. На данном рисунке условно показано время воздействия при испытаниях эластомеров при меньшей (линия $a-a$) и при большей скорости деформирования (линия $b-b$). Как видно из рис. 3, модуль упругости, определенный при большей скорости деформирования, будет выше. При этом ход кривой $E = f(\lg t)$ для каждой резины в зависимости от химического состава, наполнителей и степени сшивания будет различным и обусловлен характерными релаксационными процессами, происходящими в материале.

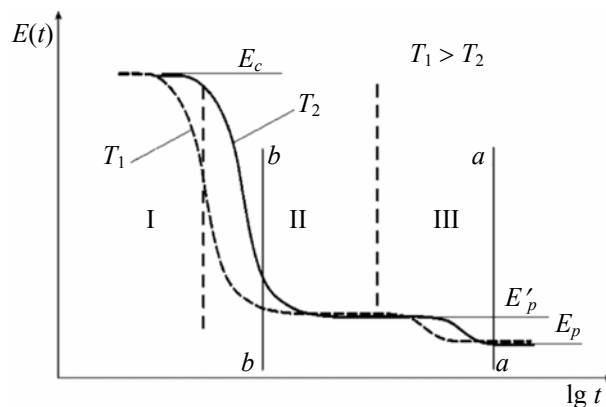


Рис. 3. Изменение модуля упругости E типичного сшитого полимера от продолжительности временного воздействия t при испытании при различных температурах T

В физике полимеров [1, 2] в качестве основных релаксационных процессов обычно рассматриваются α -процесс релаксации, соответствующий переходному состоянию (область II), связанный с подвижностью свободных сегментов молекул, и λ -процесс (область III),

зависящий от подвижности сетки, образованной микроблоками надмолекулярной структуры полимеров. Время релаксации α -процесса составляет доли секунды, а более медленного λ -процесса – от 10^1 до 10^8 с. Кроме этих релаксационных процессов существуют более быстрые и более медленные, однако учитывая, что длительность динамических испытаний составляет порядка 1 мс, можно принять, что ход кривой ударного взаимодействия в основном будет определяться α -процессом, а результаты статических измерений – λ -процессом [3, 4].

Как показано на рис. 3, изменение модуля упругости E типичного сшитого полимера в зависимости от продолжительности временного воздействия t при испытаниях при различных температурах T ($T_1 > T_2$) подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции. Согласно ему, достичь определенного состояния можно соответственно изменив температуру и частоту (время) воздействия на материал. То есть, увеличивая температуру испытания, можно, не меняя временного режима воздействия на материал, определить показатель при другом временном режиме воздействия (линии $a-a$ и $b-b$ на рис. 3). Применение данного принципа позволяет моделировать режимы деформирования резин, позволяющие наиболее точно оценить их эксплуатационные характеристики.

Особый интерес представляет связь прочности резин с деформационными свойствами, зависящими от строения и физического состояния материала. Существование такого рода связи между прочностными и релаксационными характеристиками отмечается в многочисленных источниках [5, 6]. В частности, известны зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и разрушающего напряжения при разрыве (σ_b) от температуры, которые говорят об однозначной связи данных параметров в широком температурном интервале [7]. На примере вулканизата этиленпропиленового тройного эластомера СКЭПТ-60 в интервале температур 216–373 К, было показано [7], что зависимость разрушающего напряжения при разрыве (σ_b) от $\text{tg } \delta$ корреляционная. Данная закономерность наблюдается в области перехода полимера из стеклообразного состояния в состояние развитой высокоэластичности (рис. 4).

Также известны зависимости [7], позволяющие по физико-механическим результатам динамических испытаний, в частности по тангенсу угла механических потерь, оценить прочность наполненных и ненаполненных эластомеров в широком интервале температур.

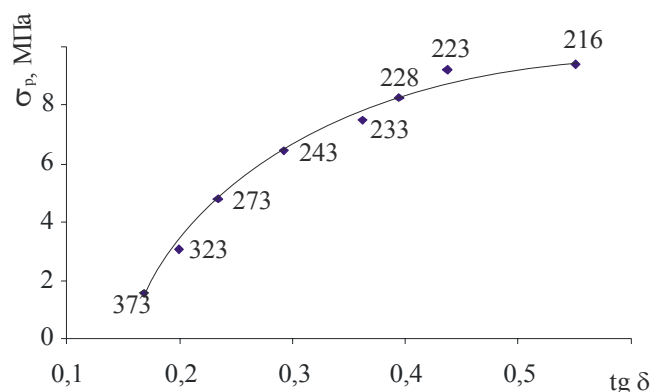


Рис. 4. Зависимость σ_b – вулканизата этиленпропиленового тройного эластомера СКЭПТ-60 в интервале температур 216–373 К от $\text{tg } \delta$ [7]. Цифры у кривой – температура, К

Выводы. Таким образом, на основании анализа литературных данных и проведенных предварительных испытаний резин различных конструктивных элементов шин следует, что используемые в настоящее время методики испытаний резин различных элементов конструкции шин не отражают их реального поведения при эксплуатации на автомобилях, и зачастую являются неинформативными. Предлагаемая научная идея основана на необходимости учета реальных деформаций и температур, возникающих в процессе эксплуатации. Использование новейшего оборудования и научно обоснованных режимов воздействия позволит наиболее точно оценивать и прогнозировать поведение резин в условиях, приближенных к реальным.

Литература

1. Бартенев, Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1979. – 288 с.
2. Аскадский, А. А. Деформация полимеров / А. А. Аскадский. – М.: Химия, 1973. – 448 с.
3. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – 2-е изд. – М.: Химия, 1981. – 374 с.
4. Шутилин, Ю. Н. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Н. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. техн. акад., 2003. – 870 с.
5. Зуев, Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю. С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 234 с.
6. Karas, G. C. Some experiments on anelastic rebound / G. C. Karas // British plant. – 1964. – Vol. 37, № 2. – P. 59–62.
7. Лоев, А. М. Ускоренное прогнозирование прочности и долговечности технических резин / А. М. Лоев, Ю. В. Зеленев // Пластические массы. – 1986. – № 11. – С. 13–15.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.4.046.3

Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); В. В. Мозгалева, ассистент (БГТУ); А. В. Крауклис, зав. отделением нанопроцессов и материалов (Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Исследовано влияние структуры модифицированного углеродного наноматериала, разделенного на фракции в процессе ультразвуковой обработки, на свойства эластомерных композиций. Установлено, что введение углеродного наноматериала различной структуры в резиновые смеси на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3 + СКД оказывает влияние на технические свойства вулканизатов. В результате определения прочностных свойств вулканизатов выявлено, что введение исследуемых нанодобавок приводит к незначительному уменьшению физико-механических показателей резин, в то же время исследования теплостойкости и усталостной выносливости резин показали, что введение углеродных наноматериалов различной структуры в определенной дозировке позволяет получать вулканизаты с высоким сопротивлением воздействию температуры и многократным циклическим деформациям.

The effect of the modified carbon nanomaterial structure, divided into fractions at ultrasonic treatment, on the elastomeric composition properties is investigated. It is established that addition of various structures of carbon nanomaterial, to rubber mixes based on a combination of rubbers for general use IR-3 + СКД influences technical properties of vulcanizates. The obtained strength characteristics of vulcanizates prove that addition of very fine auxiliaries leads to insignificant reduction of physico-mechanical parameters of rubbers, at the same time investigation of heat and fatigue resistance of rubbers show that various structures of carbon nanomaterials in certain dosage allow to receive vulcanizate with high temperature and fatigue resistance.

Введение. Изменение свойств композиционного материала при введении различного рода малых дисперсионных добавок определяются следующими факторами:

- равномерностью распределения малых количеств добавок в матрице;
- дисперсионным составом вводимого порошка;
- морфологией каждой из составляющих добавки.

Поэтому для разработки надежных, воспроизводимых технологий применения наноуглеродных добавок в создании новых материалов важную роль играет определение вышеприведенных параметров вводимого вещества.

Особенность получения углеродного наноматериала (УНМ) с помощью плазмы электрического разряда такова, что УНМ представляет собой смесь различных структурированных форм углерода и поэтому является полидисперсионным. Необработанный материал представляет собой сложную смесь довольно крупных образований с характерными размерами 11 мкм и 16 мкм, среди которых клубки углеродных нановолокон и нанотрубок, графитоподобные образования, куски аморфного углерода и т. п.

Для более эффективного взаимодействия вводимых добавок с материалом матрицы необходимо использовать различные методы обработки депозита с целью разделения структурных образований на отдельные компоненты с более однородным дисперсионным составом. При этом одновременно желательно удалить

примеси металла и аморфного углерода. Были проведены эксперименты по комбинированной обработке УНМ в ультразвуковой ванне с использованием различных кислот [1].

Основная часть. Ультразвуковая обработка позволяет разделять исходный депозит на три фракции:

- «суспензия» – отдельные углеродные нанотрубки;
- «осадок» – сплетения углеродных нанотрубок и волокон;
- «пленка» – относительно крупные частицы графита и аморфного углерода, относительно крупные сплетения трубок и волокон.

На рис. 1–4 представлены фотографии поверхности исходного углеродного материала и фракций, полученных после разделения. Исследования влияния модифицирующих добавок на свойства эластомерных композиций проводились с использованием резиновой смеси на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3 + СКД (75 : 25), предназначенной для изготовления формовых резинотехнических изделий (РТИ). В качестве наполнителей использовались: высокодисперсный технический углерод (ТУ) марки П-234 в дозировке 15 мас. ч., низкодисперсный ТУ П-803 в дозировке 15 мас. ч., мел природный в дозировке 10 мас. ч. и цинковые белила – 10 мас. ч. Модифицирующие добавки вводились в количестве 0,05; 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. Образцами сравнения являлись резиновая смесь и вулканизаты, не содержащие нанодобавок.

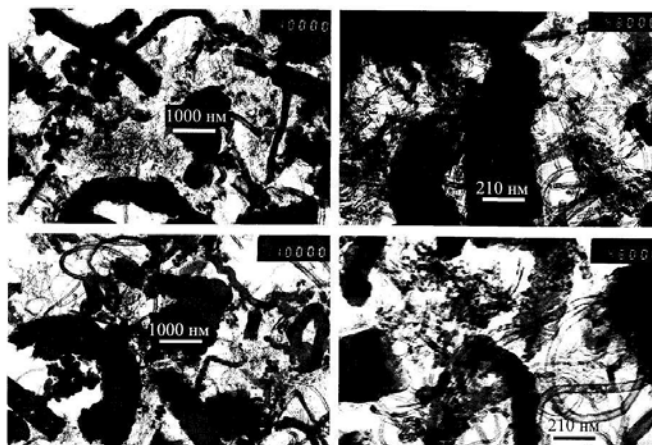


Рис. 1. ПЭМ – фотографии исходного материала

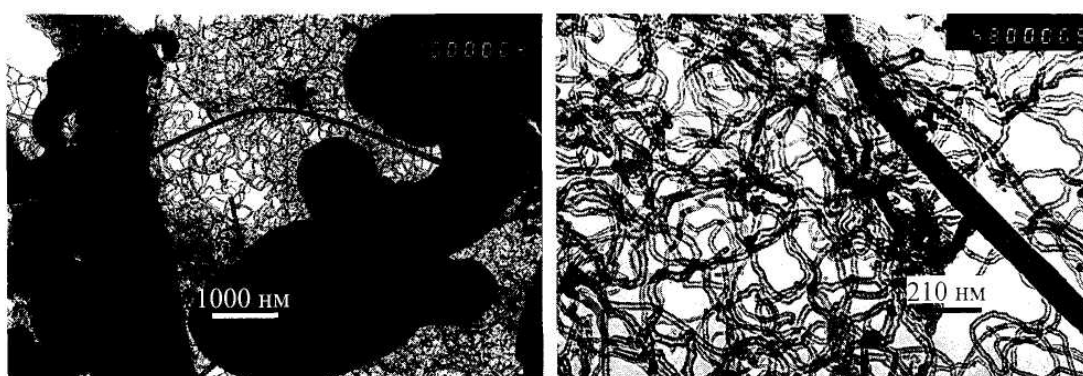


Рис. 2. Электронные ПЭМ – фотографии образцов пленки

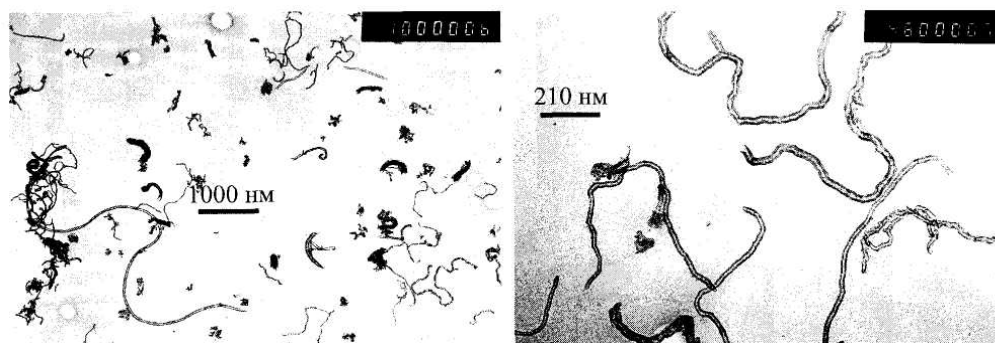


Рис. 3. Электронные ПЭМ – фотографии образцов суспензии

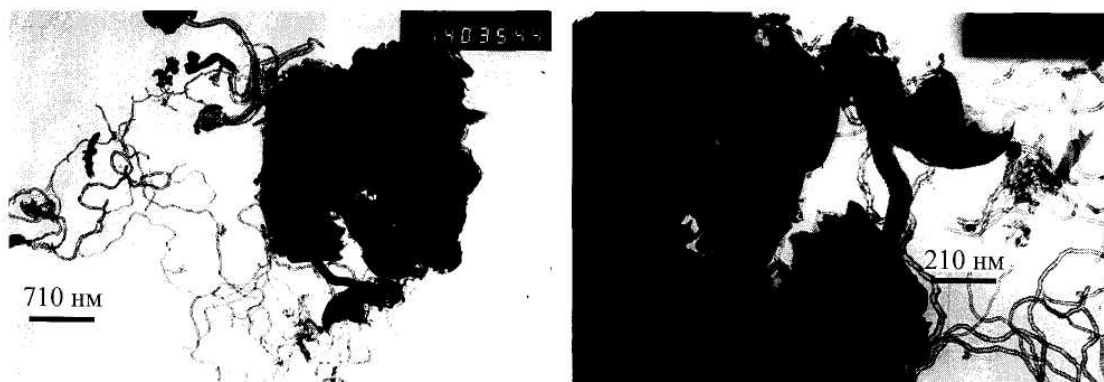


Рис. 4. Электронные ПЭМ – фотографии образцов осадка

Разрушение резин под действием напряжений представляет собой релаксационный процесс. В зависимости от характера деформации различают статическую и динамическую прочность резин. Для резины наиболее опасными являются растягивающие деформации, вызывающие их разрыв. Поэтому практическое определение прочностных свойств производится в условиях простого растяжения, осуществляемого с постоянной скоростью.

Результаты определения физико-механических показателей представлены в табл. 1.

Таблица 1
**Результаты определения
физико-механических показателей
вулканизатов**

Дозировка добавки, мас. ч.	Условная прочность при растяже- нии, МПа	Относи- тельное удлине- ние при разрыве, %
Без добавки	22,2	640
Суспензия-0,05 мас. ч.	20,7	660
Суспензия-0,1 мас. ч.	21,5	665
Суспензия-0,2 мас. ч.	18,1	530
Пленка-0,05 мас. ч.	19,0	600
Пленка-0,1 мас. ч.	20,1	680
Пленка-0,2 мас. ч.	18,0	590
Осадок-0,05 мас. ч.	19,4	580
Осадок-0,1 мас. ч.	18,5	585
Осадок-0,2 мас. ч.	20,6	600

Из приведенных данных видно, что при введении нанодобавок различной структуры происходит незначительное снижение условной прочности при растяжении резин. Причем наименьшие изменения данного показателя наблюдаются для вулканизатов, содержащих суспензию в дозировках 0,05 мас. ч. и 0,1 мас. ч. Изменение прочностных свойств эластомерных композиций, возможно, связано с тем, что введение дополнительно незначительного количества фракций углеродного наноматериала приводит к ухудшению взаимодействия наполнителя и полимера на границе раздела фаз. Известно [2], что при введении наполнителя в полимер возможно адсорбционное, а в некоторых случаях и химическое взаимодействие на границе двух фаз. Это взаимодействие зависит от природы полимера и наполнителя, от свойств поверхности наполнителя, наличия на нем функциональных групп.

В данном случае в рецептуре эластомерной композиции применяется комбинация органи-

ческих и неорганических наполнителей, природа которых определяет сложный характер их взаимодействия с поверхностью каучука. Пространственная макромолекулярная сетка эластомеров построена нерегулярно, и поэтому при деформации в некоторых местах ее возникают значительные перенапряжения, приводящие к разрыву макромолекул [3], вероятно, введение нанодобавок может способствовать появлению очагов перенапряжения и тем самым приводить к некоторому снижению прочностных свойств резин.

Устойчивость полимеров к тепловому старению зависит от строения звена полимера. Ненасыщенные каучуки окисляются и изменяют свои свойства быстрее, чем насыщенные, и скорость окисления тем выше, чем больше ненасыщенность.

Существенную роль играет место расположения двойных связей. Двойные связи главной цепи более активны, и их окисление будет вызывать наибольшие изменения механических свойств. Концентрация сшивок при вулканизации не может оказать существенного влияния на различные виды старения, если при этом образуются достаточно прочные к термическим и окислительным воздействиям узлы.

Стойкость резин к термическому старению определяется по изменению физико-механических показателей вулканизатов.

С целью определения физико-механических показателей резин и степени их изменения при воздействии температуры проводились испытания, после которых определялись условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Тепловое старение проводили в термошкафу в течение 120 ч при температуре 120°C.

Результаты исследований по определению стойкости к тепловому старению исследуемых резин представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что введение фракций углеродного наноматериала в определенной дозировке позволяет значительно повысить термостойкость резин. Так, при введении суспензии в дозировке 0,05 мас. ч. в эластомерную композицию коэффициент старения по условной прочности при растяжении в 1,24 раза выше, чем для образца сравнения. Наибольшую термостойкость имеют вулканизаты, содержащие пленку в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч., при этом коэффициент старения по условной прочности выше образца сравнения в 1,4–1,52 раза, а по относительному удлинению при разрыве выше в 1,1–1,27 раза.

В случае введения в резиновую смесь осадка только при дозировке 0,2 мас. ч. наблюдается увеличение термостойкости резины.

При действии повышенной температуры на эластомеры происходит сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени насыщенности, выделение летучих продуктов, а на воздухе – также окисление, образование карбонильных и других кислородсодержащих групп. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры [4]. Наиболее термостойкими являются вулканизаты, содержащие моносульфидные и углерод-углеродные связи.

Таблица 2

Коэффициенты старения исследуемых резин

Дозировка добавки, мас. ч.	Коэф. старения по условной прочности при растяжении	Коэф. старения по относительному удлинению при разрыве
Без добавки	0,38	0,45
Суспензия-0,05	0,47	0,41
Суспензия-0,1	0,45	0,44
Суспензия-0,2	0,31	0,36
Пленка-0,05	0,44	0,45
Пленка-0,1	0,53	0,50
Пленка-0,2	0,58	0,57
Осадок-0,05	0,44	0,49
Осадок-0,1	0,35	0,41
Осадок-0,2	0,47	0,56

Термостабильность полисульфидных поперечных связей относительно невелика. Воздействие температуры и кислорода воздуха приводит к распаду полисульфидных связей, при этом данный процесс происходит несоизмеримо быстрее окислительного распада макромолекул каучука. Термический распад полисульфидных связей сопровождается снижением степени их сульфидности и выделением серы, которая может в дальнейшем участвовать в сшивании вулканизата. Введение фракций углеродного наноматериала, возможно, может оказывать влияние на процессы снижения сульфидности связи и изменения плотности пространственной сетки резин при термическом старении. При этом форма частиц, структура, наличие функциональных групп и дозировка нанодобавки будет определять характер ее взаимодействия с ингредиентами резиновой смеси.

Динамическое нагружение материала приводит к изменению его физических и механических свойств и накоплению микродефектов в его структуре. Такой процесс назы-

вается усталостным разрушением материала, а способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении – усталостной выносливостью. Сопротивление резины утомлению, или динамическая выносливость, выражается числом циклов деформации, необходимых для разрушения образца.

В табл. 3 представлена зависимость усталостной выносливости от содержания модифицирующих добавок.

Таблица 3

Влияние содержания нанодобавок на усталостную выносливость при многократных деформациях

Дозировка модифицирующей добавки, мас. ч.	Усталостная выносливость, тыс. циклов
Без добавки	76,00
Суспензия, 0,05	76,00
Суспензия, 0,1	89,83
Суспензия, 0,2	89,13
Пленка, 0,05	71,94
Пленка, 0,1	71,75
Пленка, 0,2	106,75
Остаток, 0,05	75,75
Остаток, 0,1	71,50
Остаток, 0,2	69,92

Как видно из приведенных данных, введение суспензии в дозировке 0,05 мас. ч. не приводит к увеличению усталостной выносливости, но введение этой добавки в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. увеличивает количество циклов нагружения до 89 тыс., тогда как усталостная выносливость образцов сравнения – 76 тыс. циклов. Введение же пленки в дозировках 0,05 и 0,1 мас. ч. практически не оказывает влияния на стойкость к многократным деформациям. Но введение этой добавки в дозировке 0,2 мас. ч. приводит к резкому повышению усталостной выносливости (106,75 тыс. циклов). Введение осадка во всех дозировках приводит к снижению стойкости к действию многократных деформаций.

Выводы. Таким образом, в результате исследований выявлено, что структура фракций углеродного наноматериала оказывает влияние на прочностные свойства эластомерных композиций, при этом наблюдается некоторое снижение условной прочности при растяжении. Однако исследования теплостойкости и усталост-

ной выносливости резин показали, что введение углеродных наноматериалов различной структуры в определенной дозировке позволяет получать вулканизаты с высокой стойкостью к воздействию температуры и многократным циклическим деформациям.

Литература

1. Formation of Carbon Nanomaterials Under the Conditions Formed by Atmospheric Pressure High-Voltage Plasma / S. A. Zhdanok [et al]. // Minsk International Colloquium on Physics of Shock Waves, Combustion, Detonation and Non-

Equilibrium Processes, MIC 2005 / НМТИ. – Minsk, 2005. – Р. 142–146.

2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.

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

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

Поступила 26.03.2010

УДК 678.049

Р. М. Долинская, доцент (БГТУ); Е. И. Щербина, профессор (БГТУ); Т. Д. Свидерская, мл. науч. сотрудник (БГТУ); Ю. П. Колентионюк, студент (БГТУ)

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ПОЛИБУТЕНА НА СВОЙСТВА КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В работе изучена возможность модификации каучуков высшими полиолефинами – полибутенами – и исследовано влияние полибутена-1 на свойства эластомерных композиций на основе СКЭПТ. В работе проведены исследования образцов резиновых смесей на основе СКЭПТ. Выявлено влияние полибутена-1 на свойства резин и резиновых смесей. Показано, что с увеличением содержания полибутиенов улучшаются вулканизационные свойства резин на основе СКЭПТ, увеличивается вязкость резиновых смесей, твердость по Шору А и по ИСО, улучшается стойкость к набуханию в тормозных жидкостях и относительное остаточное удлинение.

The purpose of work is studying an opportunity of updating of rubbers by the supreme polyolefins – polybutens – and research of influence polybutene-1 on properties elastomeric compositions on a basis etilen-propilen rubber. In work researches of samples of rubber mixes on a basis etilen-propilen rubber are lead. Influence polybutene-1 on properties of rubbers and rubber mixes is revealed. With increase in the contents polybutens improve vulcanizing properties of rubbers on a basis etilen-propilen rubber, viscosity of rubber mixes, conditional durability increases at a stretching, hardness, resistance swelling in brake liquids and relative residual lengthening improves.

Введение. Одним из перспективных направлений получения материалов с улучшенными свойствами является создание модифицированных эластомерных композиций. В связи с этим в последнее время интенсивно развиваются исследования, посвященные изучению в качестве модификаторов полиолефинов. Более 60% всех выпускаемых пластиков приходится на полиолефины. Значительно возрос интерес к исследованиям высших олефинов. Они перспективны в качестве материалов для модификации структуры высокомолекулярных соединений.

Основная часть. В связи с этим целью работы является изучение возможности модификации каучуков полибутенами и исследование влияния полибутиенов на свойства эластомерных композиций.

Объектами исследования являются эластомерные композиции на основе этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ). Композиции изготавливали на лабораторных обогреваемых вальцах. В композиции вводили полибутен-1 в коли-

честве 5, 10, 20 мас. ч. Полибутен-1 обладает рядом уникальных свойств, которые выделяют его в ряду других полиолефинов [1]. Несмотря на относительно низкую температуру плавления (около 130°C), механическая прочность полибутена-1 вблизи этой температуры остается практически без изменений.

Кроме того, полибутен-1 обладает хорошей гибкостью, высокой стойкостью к растрескиванию, хорошей химической стойкостью, легко сваривается и устойчив к механическому истиранию. Такой набор свойств делает полибутен ценным материалом для производства эластомерных материалов.

В работе нами были исследованы эластомерные композиции на основе СКЭПТ, модифицированного полибутиеном различных марок, – РВ 8640 М (с низким этиленовым содержанием) и РВ 0110 М (с высоким этиленовым содержанием). Эти марки обладают хорошей совместимостью с этиленпропиленовым каучуком, ввиду его подобной молекулярной структуры (рис. 1–5).

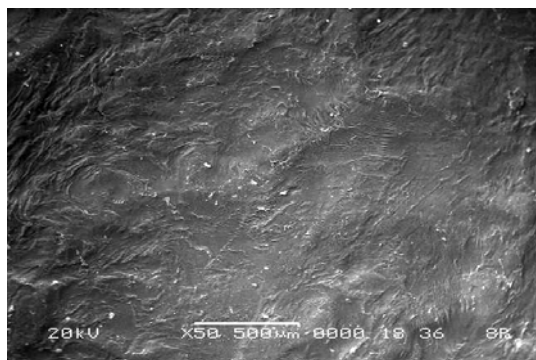


Рис. 1. Микроэлектронная фотография тонкого среза полибутена-1 марки РВ 0110 М

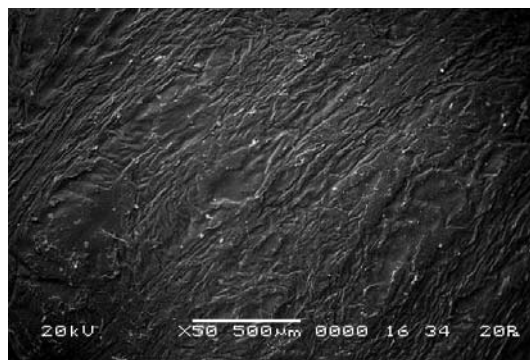


Рис. 2. Микроэлектронная фотография тонкого среза полибутена-1 марки РВ 8640 М

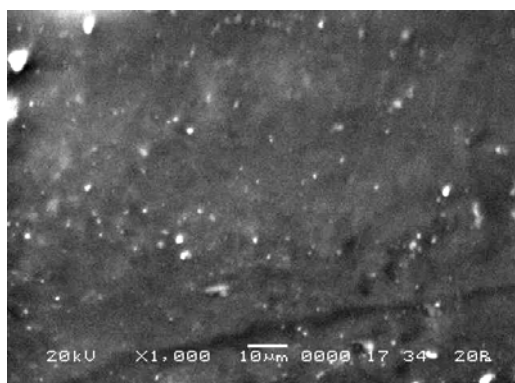


Рис. 3. Микроэлектронная фотография тонкого среза СКЭПТ

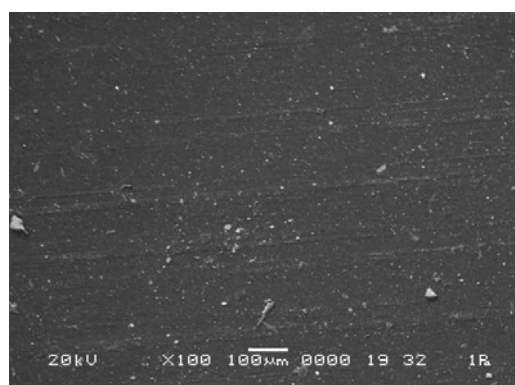


Рис. 4. Микроэлектронная фотография тонкого среза композиционного материала СКЭПТ + полибутен-1 марки PB 0110 М

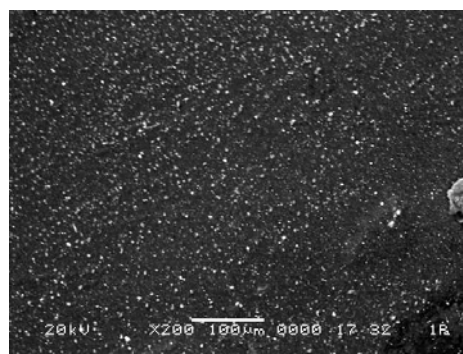


Рис. 5. Микроэлектронная фотография тонкого среза композиционного материала СКЭПТ + полибутен-1 марки PB 8640 М

В табл. 1 представлена рецептура и физико-механические показатели эластомерных композиций на основе СКЭПТ, содержащих модификатор полибутен марки PB 8640 М. Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания полибутена-1 до 20 мас. ч. увеличивается вязкость резиновых смесей, улучшаются относительная остаточная деформация сжатия, твердость по Шору А и по ИСО. Однако наблюдается ухудшение таких показателей, как условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, температурный предел хрупкости.

В табл. 2 представлены рецептура и физико-механические показатели композиции с использованием в качестве модификатора полибутена марки PB 0110 М.

Таблица 1

Рецептура и физико-механические показатели эластомерных композиций на основе СКЭПТ, содержащих модификатор полибутен марки PB 8640 М

Наименование ингредиентов и показателей	Дозировка, мас. ч			
Этиленпропиленовый каучук	100	95	90	80
Полибутен марки PB 8640 М	–	5	10	20
Стеариновая кислота	1	1	1	1
Цинковые белила	5	5	5	5
Тиурам	1,5	1,5	1,5	1,5
Каптакс	0,5	0,5	0,5	0,5
Технический углерод П 324	50	50	50	50
Сера	2	2	2	2
Физико-механические показатели				
Вязкость по Муни, усл. ед.	68	71	76	88
Условная прочность при растяжении, МПа	15,1	13,2	13,6	14,2
Относительное удлинение при разрыве, %	300	260	260	260
Твердость, ед. Шор А	67	68	68	71
Твердость по ИСО, усл. ед.	66	68	68	72
Температурный предел хрупкости, °С	–54	–54	–48	–40
Относительная остаточная деформация сжатия, %	92,4	94,3	96,6	98,7
Озоностойкость до появления первых трещин в течение 146 ч	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает

Таблица 2

Рецептура и физико-механические показатели эластомерных композиций на основе СКЭПТ, содержащих модификатор полибутен марки РВ 0110 М

Наименование ингредиентов и показателей	Дозировка, мас. ч.			
Этиленпропиленовый каучук	100	95	90	80
Полибутен марки РВ 0110 М	–	5	10	20
Стеариновая кислота	1	1	1	1
Цинковые белила	5	5	5	5
Тиурам	1,5	1,5	1,5	1,5
Каптакс	0,5	0,5	0,5	0,5
Технический углерод П 324	50	50	50	50
Сера	2	2	2	2
Физико-механические показатели				
Вязкость по Муни, усл. ед.	68	77	84	96
Условная прочность при растяжении, МПа	15,1	7,6	9,1	5,6
Относительное удлинение при разрыве, %	300	140	140	90
Твердость, ед. Шор А	67	68	71	72
Твердость по ИСО, усл. ед.	66	65	70	67
Температурный предел хрупкости, °С	–54	–54	–54	–44
Относительная остаточная деформация сжатия, %	92,4	89,4	76,5	67,4
Озоностойкость до появления первых трещин в течение 144 ч	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает

Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания полибутена-1 марки РВ 0110 М до 5–10 мас. ч. увеличивается вязкость резиновых смесей, твердость по Шору А и по ИСО, однако ухудшаются условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Дальнейшее увеличение дозировки до 2,0 мас. ч. снижает комплекс физико-механических свойств.

Таким образом, использование в качестве модификатора полибутена, содержащего небольшое количество этиленовых звеньев, улучшает весь комплекс физико-механических показателей. Увеличение содержания этиленовых звеньев в модификаторе (полибутен-1 марки РВ 0110 М) приводит к ухудшению физико-механических показателей эластомерных композиций.

Заключение. Таким образом, с увеличением содержания полибутена-1 марки РВ 8640 М до 20 мас. ч. увеличивается вязкость резиновых смесей, улучшаются относительная остаточная деформация сжатия, твердость по Шору А и по

ИСО, однако наблюдается ухудшение таких показателей, как условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, температурный предел хрупкости. С увеличением содержания полибутена-1 марки РВ 0110 М до 5–10 мас. ч. увеличивается вязкость резиновых смесей, твердость по Шору А и по ИСО, однако ухудшаются условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Дальнейшее увеличение дозировки полибутена-1 марки РВ 0110 М снижает комплекс физико-механических свойств. Следовательно, полибутен-1 марки РВ 8640 М в оптимальной дозировке до 20 мас. ч. является перспективным материалом для модификации каучуков.

Литература

1. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 678.065

Е. И. Щербина, профессор (БГТУ); Р. М. Долинская, доцент (БГТУ);
Т. Д. Сви́дерская, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АКРИЛАТНЫХ И НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

В работе приведен анализ литературных данных и собственных исследований о влиянии различных факторов на развитие производства и конкурентоспособность тепло- и маслостойких эластомеров. Показано, что наиболее сбалансированным по совокупности свойств являются акрилатный каучук и гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, которые превосходят бутадиен-нитрильный каучук по диапазону температур эксплуатации, озоностойкости, топливостойкости, а акрилатные каучуки и по эластичности.

In work the analysis of literary given and own researches about influence of various factors on development of manufacture and competitiveness warmly and oil elastomers is resulted. In work physico-mechanical properties elastomeric compositions were investigated on the basis of butadiene-nitrile rubber, hydroge-nated butadiene-nitrile rubber and acrylic rubbers. It is shown, that the most balanced on set of properties are acrylic rubber and hydrogenated butadiene-nitrile rubber which surpass butadiene-nitrile rubber on a range of temperatures of operation, ozone and oil resistance.

Введение. Роль эластомеров в создании современных транспортных средств огромна. Каучуки используются в производстве не только шин, но и всевозможных прокладок, уплотнителей и шлангов. Каждая из этих деталей выполняет определенную функцию и поэтому должна быть изготовлена именно из того материала, который максимально соответствует предъявляемым техническим требованиям по термостойкости, износостойкости, стойкости в агрессивных средах и т. д. Каучуки специального назначения позволяют изготавливать резиновые детали с заданными свойствами.

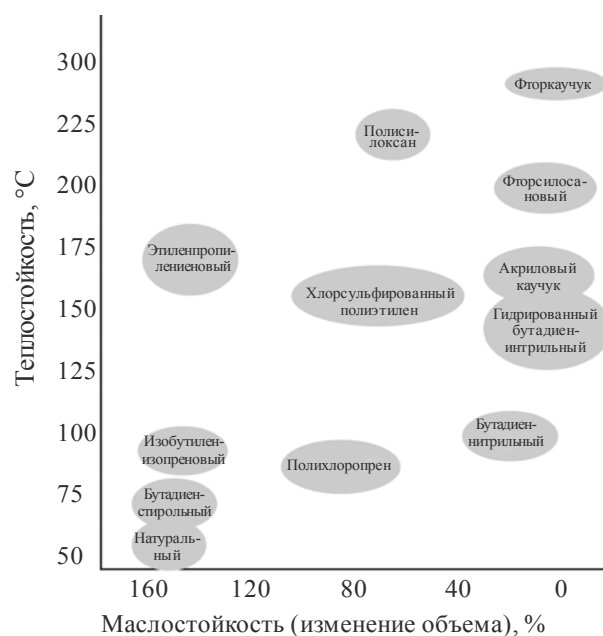
Основная часть. В производстве резинотехнических изделий для транспортного машиностроения происходит интенсивное освоение каучуков специального назначения таких, как модифицированные бутадиен-нитрильные каучуки, акрилатные, фторкаучуки, этиленпропиленовые, силоксановые и др. Совокупную характеристику, определяющую целесообразность применения данного эластомера, можно назвать его конкурентоспособностью.

В работе приведен анализ зарубежных данных и собственных исследований о влиянии различных факторов на развитие производства и конкурентоспособность тепло- и маслостойких эластомеров.

На рисунке показано распределение эластомеров по тепло- и маслостойкости.

Как видно из рисунка, выделяется блок каучуков общего назначения с низкими теплостойкими свойствами и низкой стойкостью к агрессивным средам, блок каучуков с очень высокой теплостойкостью и средняя группа эластомеров с достаточно высокой теплостойкостью и стойкостью к агрессивным средам: бутадиен-нитрильный каучук (БНК), акрилатный каучук (АК), гидрированный бутадиен-нитрильный

каучук (ГБНК). Важной характеристикой каучуков, определяющей особенности их использования, является их относительная стоимость. Как видно из табл. 1, наибольший индекс стоимости у фторуглеродных и фторсилоксановых каучуков, однако высокая стоимость — одна из причин того, что «сферы применения» этих и остальных маслостойких каучуков практически не соприкасаются, т. е. они не являются конкурентами. Конкурировать между собой могут АК, ГБНК и БНК.



Примерное распределение эластомеров по тепло- и маслостойкости, согласно классификации ASTM D-2000 [1]

Далее в работе нами проведено сопоставление свойств вулканизатов на основе АК, ГБНК и БНК (табл. 2).

Таблица 1
Индекс стоимости [2]

Эластомер	Индекс стоимости
Бутадиен-нитрильный	1
Акрилатный	3,4
Гидрированный бутадиен-нитрильный	3,9
Силоксановый	5,1
Фторуглеродный	17
Фторсилоксановый	23

Для контроля качества резин и определения изменения их свойств применяются стандартные среды в качестве испытательных жидкостей. Стандартные жидкости, имеющие постоянный химический состав и свойства, обеспе-

чивают воспроизводимые результаты испытаний резин. Среди этих стандартных испытательных жидкостей есть группа нефтяных масел: ASTM № 1 – дает низкое изменение объема эластомеров, анилиновая точка $124 \pm 1^\circ\text{C}$; ASTM № 2 – дает среднее изменение объема эластомеров, анилиновая точка $94 \pm 2^\circ\text{C}$; ASTM № 3 – дает высокое изменение объема эластомеров, анилиновая точка $71 \pm 1^\circ\text{C}$. Эти масла представляют собой определенные нефтяные фракции без каких-либо присадок и рекомендуются для контроля качества резин в производстве резинотехнических изделий [2]. Для изучения использовали стандартные масла ASTM № 1 и ASTM № 3, в которых вулканизаты выдерживали при температурах от 85°C до 150°C в течение $1 \div 10$ сут. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Характеристика вулканизатов промышленных сортов каучука

Свойства	АК [2]	БНК [3]	ГБНК[3]
Температурный интервал работоспособности, $^\circ\text{C}$	$-35 \div +150$	$-45 \div +100$	$-50 \div +150$
Условная прочность при растяжении, МПа	10,5	13,7	27,6
Относительное удлинение при разрыве, %	120	200	400
Сопротивление раздиру, кН/м	29	37	46
Остаточная деформация сжатия (при 20% удлинении в течение 24 ч при температуре 100°C), %	12	42,1	47,3
Остаточная деформация сжатия (при 20% удлинении в течение 24 ч при температуре 130°C), %	20,3	51,7	86
Остаточная деформация сжатия (при 20% удлинении в течение 24 ч при температуре 150°C), %	22,0	65,7	79,1
Твердость по Шор А, усл. ед.	70	77	70
Эластичность по отскоку, %	15	23	28
Озоностойкость, ч	72	21	72

Таблица 3

Изменение свойств резин на основе различных каучуков при старении на воздухе и в средах ASTM № 1, ASTM № 3

Показатели	БНК [3]	АК [2]	ГБНК [3]
Изменение твердости по Шору А после старения в среде воздуха в течение 72 ч при температуре: 130°C	+11	+1	+2
150°C	+16	+2	+5
Изменение твердости по Шору А после старения в среде ASTM № 1 в течение 72 ч при температуре: 130°C	+9	-2	-1
150°C	+11	0	0
Изменение массы образцов после старения в среде ASTM № 1 в течение 72 ч при температуре, %: 130°C	-7	-1,2	+1,0
150°C	-15	-1,1	+1,9
Изменение твердости по Шору А после старения в среде ASTM № 3 в течение 72 ч при температуре: 130°C	-10	-11	-10
150°C	-14	-12	-15
Изменение массы образцов после старения в среде ASTM № 3 в течение 72 ч при температуре, %: 130°C	+20,0	+23,2	+18,4
150°C	+24,2	+31,4	+20,3
Изменение массы/объема образцов после воздействия (И + Т) в течение суток при температуре 23°C , %	29,3/35,6	40,5/ 71,2	30,9/42,9

При взаимодействии резин с агрессивными средами происходит как вымывание растворимых ингредиентов резиновых смесей, сопровождающееся уменьшением массы образца, так и обратный процесс – проникновение молекул растворителя в полимерную матрицу и набухание резины. С ростом температуры скорости протекания этих процессов резко повышаются.

Как видно из данных, представленных в табл. 2 и 3, резины на основе БНК обладают сбалансированным комплексом эксплуатационных свойств, а именно высокими прочностью при растяжении, относительным удлинением при разрыве, сопротивлением раздиру; удовлетворительными сопротивлением накоплению ОДС и истираемостью. Однако максимальная температура эксплуатации резин на основе БНК – 100°C. При более высоких температурах (130 и 150°C) происходит структурирование, а затем охрупчивание и разрушение резин на основе БНК, в результате чего они становятся твердыми и хрупкими (табл. 3). При высокой маслостойкости АК характеризуется низкими прочностными свойствами и сопротивлением истиранию.

ГБНК позволяют получать изделия, работоспособные при температурах до +150°C. Кроме того, композиции на основе ГБНК характеризуются высокой озоностойкостью. По сравнению с акрилатными каучуками ГБНК обеспечивают более высокие прочностные свойства и лучшие низкотемпературные свойства (температурный предел хрупкости не выше –60°C). Следует также отметить высокое сопротивление истиранию композиций на основе ГБНК, что позволяет использовать их для производства изделий, эксплуатируемых в условиях высокого абразивного износа.

В табл. 4 приведены усредненные характеристики сравниваемых эластомеров. Согласно данным табл. 2–4, сбалансированным комплексом свойств обладают акрилатный каучук и гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, которые превосходят БНК по диапазону

температур эксплуатации, озоностойкости, топливостойкости, а акрилатные каучуки и по эластичности.

Таблица 4
Сравнительные характеристики резин на основе АК, ГБНК и БНК

Показатели	АК	БНК	ГБНК
Температура эксплуатации, °C	+150 –35	+100 –45	+150 –50
Эластичность, балл	5	3	4
Озоностойкость, балл	5	2	5
Стойкость к воздействию агрессивных сред, балл	4	3	5

Примечание. 5 – отлично; 4 – хорошо; 3 – удовлетворительно; 2 – неудовлетворительно.

Закключение. Таким образом, проведенный анализ литературных данных и собственных исследований о влиянии различных факторов на развитие производства и конкурентоспособность тепло- и маслостойких эластомеров средней стоимости показал, что из перечисленных каучуков, представляющих интерес для производителя и потребителя, перспективными являются АК и ГБНК.

Литература

1. Говорова, О. А. Акрилатные каучуки – перспективный класс тепломаслостойких полимеров / О. А. Говорова, Р. М. Сирота. – М.: Химия, 1979. – 52 с.
2. Перспективы использования акрилатных каучуков для создания термостойких полимерных композиций / Д. В. Русецкий [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10. – № 4. – С. 14–17.
3. Свойства резин на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука при старении в агрессивных средах / Ю. В. Коровива [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2007. – Т. 12. – № 3. – С. 42–45.

Поступила 26.03.2010

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.2.024.73

А. А. Драпеза, аспирант (БГТУ); А. В. Костюкевич, аспирант (БГТУ);
Н. В. Черная, профессор (БГТУ); Н. В. Жолнерович, ст. преподаватель (БГТУ);
Л. С. Ещенко, профессор (БГТУ); Л. Ю. Малицкая, науч. сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОКАЛЬЦИЙСУЛЬФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

На сегодняшний день существует большое количество бумаг, которые выпускаются с применением в композиции минеральных соединений. Традиционными наполнителями являются мел, каолин и бланфикс. Однако каждый из них обладает преимуществами и недостатками. Поэтому научный и практический интерес представляет разработка новых наполнителей.

Целью данной работы является исследование влияния алюмокальцийсульфатных соединений на зольность, разрывную длину, сопротивление разрыву, удлинение образцов бумаги и картона.

For today there is a considerable quantity of papers which are discharged with application in a composition of mineral mergences. Traditional fillers are: a chalk, kaolin and a blanchfixe. However each of them possesses advantages and lacks. Therefore scientific and practical interest is represented by exploitation of new fillers.

The purpose of the yielded work is influence research new fillers on ash content, breaking length, tensile strength, elongation paper and cardboard.

Введение. На сегодняшний день существует большое количество бумаг с применением в композиции минеральных соединений, введение которых приводит как к изменению показателей качества бумаги, так и замене части дорогостоящего целлюлозного волокна на более дешевое минеральное сырье. Поэтому ежегодно ассортимент минеральных соединений неуклонно расширяется [1]. По способу введения порошковые минеральные соединения разделяются на наполнители, добавляемые в процессе приготовления бумажной массы, и пигменты, наносимые на поверхность бумаги как один из компонентов покровной пасты [2].

В результате использования наполнителей улучшается непрозрачность, гладкость и лоск после каландрирования, воздухопроницаемость, белизна, просвет, упругопластические и печатные свойства.

Однако применение наполнителей ухудшает прочностные показатели бумаги, а также вызывает склонность ее к пылению при печати [3].

В настоящее время мировая промышленность располагает значительным ассортиментом разнообразных по своим свойствам наполнителей [4].

Традиционными наполнителями являются мел, каолин и бланфикс. Однако каждый из них обладает преимуществами и недостатками. Например, мел в кислой среде разлагается с выделением углекислого газа; каолин обладает сравни-

тельно невысокой белизной, но общее достоинство этих наполнителей – невысокая стоимость [5].

Ежегодное потребление наполнителя увеличивается. Это, прежде всего, связано как с увеличением объема потребления бумаги и картона, так и расширением ассортимента целлюлозосодержащих композиционных материалов с использованием наполнителей. Известно [6], что традиционные наполнители являются природными соединениями и по мере увеличения их потребления истощаются месторождения минеральных соединений высокого качества. При этом стоимость товарного наполнителя увеличивается за счет увеличения затрат на его обогащение и очистку [7]. Следовательно, актуальной проблемой является проблема альтернативной замены традиционно используемых наполнителей.

К перспективным наполнителям относятся соединения, полученные специфической обработкой отходов производства химических предприятий. Поэтому научный и практический интерес представляет решение проблемы альтернативной замены природных соединений на алюмокальцийсульфатные соединения.

Целью данной работы является исследование влияния алюмокальцийсульфатных соединений на зольность, разрывную длину, сопротивление разрыву, удлинение целлюлозосодержащих композиционных материалов.

Основная часть. Объектом исследования являлись образцы бумаги и элементарные слои картона, содержащие алюмокальцийсульфатные соединения в виде дисперсной системы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--CaCO}_3\text{--NaOH--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Последние получали из карбонатного отхода и сульфата алюминия различных концентраций.

Условия получения алюмокальцийсульфатных соединений представлены в табл. 1.

Структуру и элементный состав дисперсионных систем $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--CaCO}_3\text{--NaOH--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ анализировали на электронном микроскопе JEOL 5610 LV (рис. 1 и 2).

Анализ рис. 1 и 2 показал, что концентрация исходных реагентов оказывает существенное влияние на морфологию образующейся твердой фазы, характеризующейся полидисперсным составом. Для образца (рис. 1), полученного из разбавленного раствора сульфата алюминия, характерно наличие двух видов частиц, большую часть которых составляют крупные кристаллы пластинчатой формы, вероятно $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющие размер 40–60 мкм. Присутствуют также и мелкие частицы размером до 5–10 мкм, по форме близкие к сферическим, что характерно для гидратированного оксида алюминия.

Дисперсный состав осадка, полученного из концентрированных реагентов, что видно из табл. 1, отличался как формой, так и размером частиц. Характерно, что в этом случае образуются частицы пластинчатой и чешуйчатой формы с размером 15–20 мкм. Одновременно присутствуют пластинки вытянутой формы длиной около 10 мкм. Следовательно, для получения мелкодисперсных наполнителей необходимо использование более концентрированных растворов сульфата алюминия.

Исследования влияния алюмокальцийсульфатных соединений на свойства целлюлозосодержащих материалов основывались на изучении и анализе образцов бумаги, полученных из сульфатной хвойной беленой целлюлозы (ГОСТ 9571-89). Степень помола волокнистой суспензии составляла 42°ШР. В волокнистую суспензию вводили 2%-ный раствор сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85), нейтральную гидродисперсию модифицированной канифоли

марки ТМ (ТУ РБ600012243007-2000) и 5%-ную суспензию алюмокальцийсульфатного соединения (образцы 1 или 2). Для сравнения эффективности действия алюмокальцийсульфатных соединений изготавливали и испытывали образцы бумаги с каолином. Количество вводимых химикатов в волокнистую суспензию перед изготовлением образцов бумаги представлено в табл. 2.



Рис. 1. Микрофотография образца 1, полученного в системе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--CaCO}_3\text{--NaOH--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$



Рис. 2. Микрофотография образца 2, полученного в системе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--CaCO}_3\text{--NaOH--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Таблица 1

Условия получения суспензий в системе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--CaCO}_3\text{--NaOH--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Номер образцов	Условия получения			Результаты исследования			
	Исходные реагенты		pH суспензии	Содержание в продукте, мас. %			Потеря массы образца при 850°C, мас. %
	Содержание CaO в суспензии, мас. %	Сульфат алюминия, моль/л		Al_2O_3	CaO	SO_4^{2-}	
1	5	0,4	4,2	9,3	10,1	39,9	27,9
2	15	0,9	4,2	19,6	26,4	35,3	27,6

Таблица 2
Количество вводимых химикатов

Номер бумаж- ного образца	Вводимые химикаты, % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.)		
	Минеральное соединение	Канифольный клей ТМ	Сульфат алюминия (до рН 4,5)
Образец 1 – алюмокальцийсульфатное соединение			
1	6	0,6	0,89
2	9		0,91
3	12		0,93
4	15		0,96
Образец 2 – алюмокальцийсульфатное соединение			
5	6	0,6	0,63
6	9		0,73
7	12		0,75
8	15		0,78
Каолин			
9	6	0,6	0,63
10	9		0,52
11	12		0,46
12	15		0,45

Образцы бумаги массой 80 г/м² получали на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Haage», Германия). Физико-механические показатели образцов бумаги оценивали по разрывной длине, сопротивлению разрыву и удлинению (ISO 1924-2), определенных на разрывной машине фирмы «Lorentzen & Wettre» (Швеция). Гидрофобность образцов бумаги определяли поверхностной впитываемостью воды при одностороннем смачивании бумаги по методу Кобба. Белизну образцов бумаги измеряли на фотометре белизны и цветовых характеристик «КОЛПР» по ГОСТ 30113. Степень удержания наполнителей в структуре образцов бумаги оценивали по зольности [8].

Результаты испытаний образцов бумаги приведены на рис. 3–9.

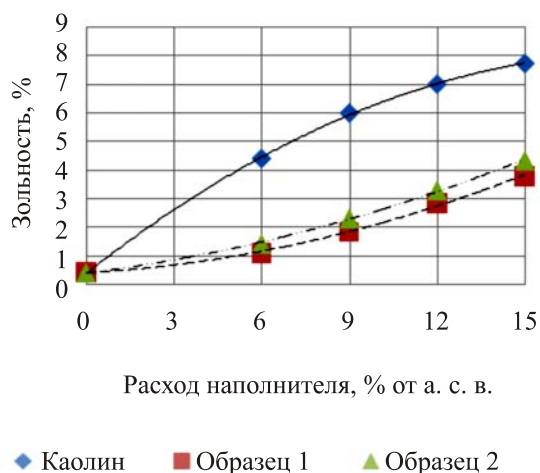


Рис. 3. Влияние расхода и вида наполнителя на зольность образцов бумаги

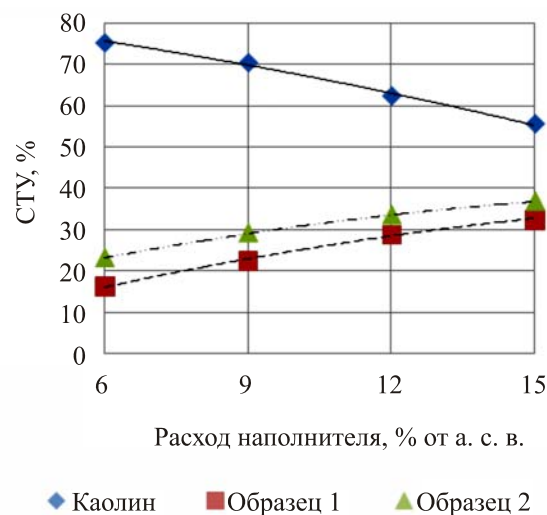


Рис. 4. Влияние расхода и вида наполнителя на его степень удержания в образцах бумаги

Как показано на рис. 3, с увеличением расхода минерального соединения от 6 до 12% от а. с. в. происходит увеличение зольности. Для образцов 1 и 2 этот показатель изменяется в диапазоне 1,1–4,4%, а для каолина в диапазоне 4,4–7,7%. Кривые зависимости степени удержания минеральных соединений от их расхода (рис. 4) имеют неоднозначный характер, т. к. степень удержания образцов 1 и 2 увеличивается от 16,2 до 37%, при этом большее увеличение наблюдается у образца 2 (с 23 до 37%). В свою очередь, для каолина наблюдается уменьшение показателя степени удержания наполнителя в структуре бумаги с 75 до 55%.

Однако при использовании современных высокоэффективных бинарных систем удержание компонентов бумажной массы способствует увеличению этого показателя до 70% [9].

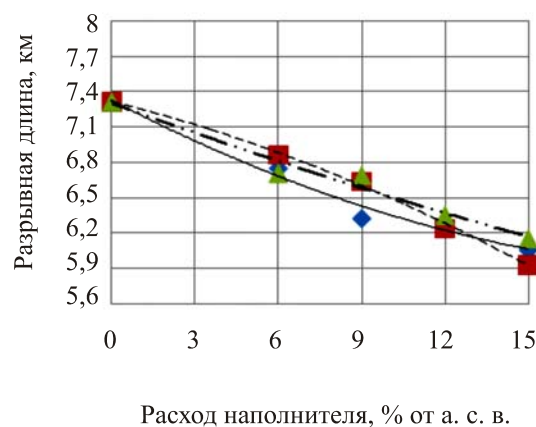


Рис. 5. Влияние расхода и вида наполнителя на разрывную длину образцов бумаги

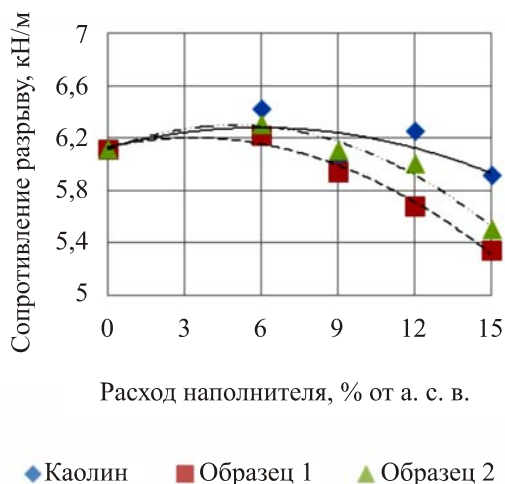


Рис. 6. Влияние расхода и вида наполнителя на сопротивление разрыву образцов бумаги

Сопоставительный анализ рис. 5–7 свидетельствует о том, что с увеличением расхода нового минерального соединения с 6 до 15 % от а. с. в. разрывная длина (рис. 5) находится в диапазоне 7300–6000 м. При этом разрывная длина образцов бумаги с использованием данных соединений отличается незначительно друг от друга (около 2%). Так при расходе минерального соединения 9% от а. с. в. минимальное значение разрывной длины оказалось у каолина равное 6350 м, а максимальное значение для образца 2 – 6700 м.

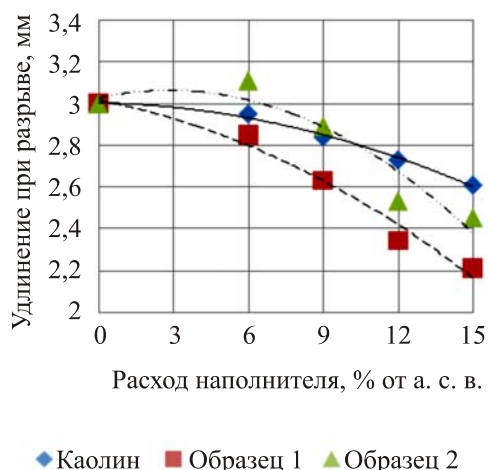


Рис. 7. Влияние расхода и вида наполнителя соединения на сопротивление разрыву образцов бумаги

Характер изменения зависимостей сопротивления разрыву (рис. 6) и удлинения (рис. 7) аналогичен зависимостям по разрывной длине. При увеличении расхода минеральных соединений от 6 до 12% от а. с. в. происходит монотонное снижение показателей качества. Однако, обращает на себя внимание тот факт, что для показателя качества сопротивление разрыву при расходе минерального соединения до

6% от а. с. в. наблюдается некоторое увеличение. Так например для каолина сначала сопротивление разрыву увеличивается от 6100 м до 6400 м, а затем снова уменьшается. Следует отметить, что образец 2 по сравнению с образцом 1 меньше ухудшает эти показатели качества (не более 2%).

Такое поведение механических показателей связано с дисперсностью вводимых соединений. Так, при относительно большом размере частиц дисперсной фазы минеральных соединений появляется большое количество воздушных полостей, волокна получают оптимальную «свободу», и при сушке происходит их усадка и скручивание, что приводит к уменьшению прочности бумаги из-за увеличения расхода минерального соединения [10].

Впитываемость при одностороннем смачивании (ВПИТ), как видно из рис. 8, для всех наполнителей возрастает. Это можно объяснить повышением гидрофобности образцов бумаги из-за увеличения в их структуре пор и капилляров, благоприятно влияющих на проникновение воды. Получено, что избыточное содержание алюмокальцийсульфатных соединений (более 15%) в волокнистой суспензии способствует повышению пористости образцов бумаги и, следовательно, снижению межволоконных сил.

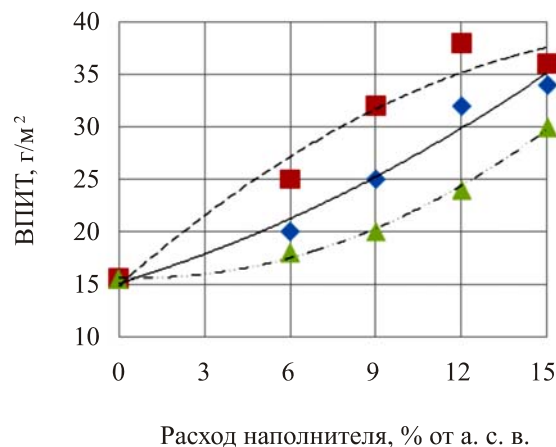


Рис. 8. Влияние расхода и вида наполнителя на впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги

Однако обращает внимание на себя тот факт, что при расходе наполнителя от 6 до 15% от а. с. в. впитываемость при одностороннем смачивании для всех наполнителей находится в регламентируемом диапазоне (ГОСТ 9168-80).

Белизна образцов бумаги (рис. 9) увеличивается от 63 до 71% при повышении расхода наполнителя. Причем в аналогичных условиях белизна образцов бумаги при использовании каолина

превышает белизну бумаги с использованием алюмокальцийсульфатных соединений. Данная закономерность объясняется тем, что наполнители с более высокими, чем у целлюлозы показателями преломления, увеличивают белизну вследствие высокого рассеяния на поверхности наполнителя – воздух. Поскольку коэффициент рассеяния прямо пропорционален удельной поверхности, приходящейся на единицу массы бумаги, то важную роль в формировании оптических свойств бумаги играет размер частиц наполнителя. При уменьшении частиц наполнителя влияние его на белизну бумаги повышается. Это происходит потому, что по мере уменьшения размера частиц возрастает их число в единице объема бумаги. Поэтому увеличивается число поверхностей раздела наполнитель – воздух, через которые свет должен проходить и, преломляясь, отражаться [11].

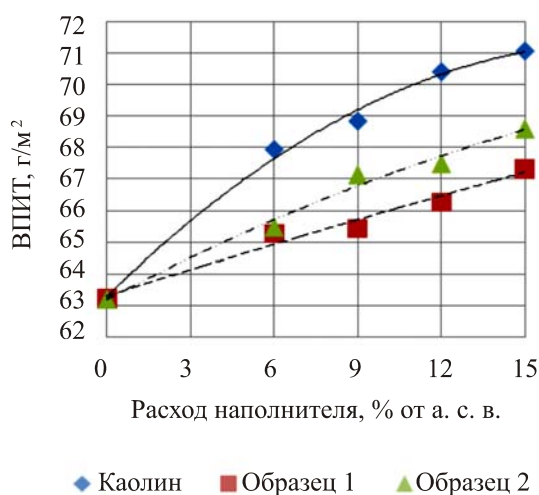


Рис. 9. Влияние расхода и вида наполнителя на белизну по ISO образцов бумаги

Кроме того, меньшее значение белизны у образцов 1 и 2 (от 63 до 67%) по сравнению с каолином (от 63 до 71%) связано, видимо, и с меньшей степенью удержания наполнителя.

Закключение. Таким образом, анализ графических зависимостей показывает, что алюмокальцийсульфатные соединения могут использоваться в качестве наполнителей при производстве целлюлозосодержащих композиционных материалов. При этом решаются две задачи: замена дорогостоящего целлюлозного сырья на более дешевый минеральный наполнитель и замена традиционно используемого каолина, импортируемого из-за рубежа за валютные средства, на разработанные отечественные алюмокальцийсульфатные наполнители.

При этом модифицирование карбонатного отхода необходимо проводить из концентрированных растворов, т. к. при высоких концентрациях исходных реагентов образуются частицы пластинчатой и чешуйчатой формы (средний диаметр частиц 15–20 мкм), что повышает сте-

пень удержания наполнителя. При этом наполнители, приготовленные из концентрированных растворов, в меньшей степени снижают показатели качества образцов бумаги по сравнению с наполнителями, полученными из растворов с низкой концентрацией [12].

Алюмокальцийсульфатные наполнители целесообразно вводить в волокнистую суспензию, содержащую частицы дисперсной фазы гидродисперсии модифицированной канифоли марки ТМ, в количестве 6–9% от а. с. в. После равномерного распределения химикатов в волокнистую суспензию необходимо вводить раствор электролита (сульфата алюминия) в количестве, обеспечивающим рН бумажной массы 4,5–5,2.

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов (гл. ред.) [и др.]. – СПб.: Политехника, 2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / М. Остреров [и др.]. – 2006. – 499 с.
2. Половинкин, В. Л. Карбонат кальция – наполнитель и пигмент в бумажной промышленности / В. Л. Половинкин, Ш. О. Минасян // Бумага и целлюлоза, 1975. – 31 с.
3. Половинкин, В. Л. Минеральные наполнители и прочностные свойства бумаги / В. Л. Половинкин, С. В. Благодатских // Бумага и целлюлоза, 1975. – 26 с.
4. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 440 с.
5. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 695 с.
6. Лапин, В. В. Каолин и оптические свойства бумаги / В. В. Лапин, Д. А. Данилова. – М.: Лесная пром-сть, 1978 г. – 120 с.
7. Фляте, Д. М. Направления развития производства бумаги для письма и печати / Д. М. Фляте // Бумага и целлюлоза, 1990. – 44 с.
8. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1980. – 168 с.
9. Осипов, П. В. Регулирование параметров формирования бумажного полотна в мокрой части машин применением систем химических продуктов / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 8. – С. 68–72.
10. Иванов, С. Н. Синтетические наполнители на основе кремнезема / С. Н. Иванов, В. В. Кузнецкий // Бумага и целлюлоза, 1969. – 44 с.
11. Гадушвили, В. М. Применение кремнийорганических соединений в производстве бумаги / В. М. Гадушвили, О. В. Богданова, Г. Б. Орехова // Бумага и целлюлоза, 1983. – 48 с.
12. Лапин, В. В. Перспективы использования талька в ЦБП / В. В. Лапин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2009. – № 1. – С. 42–45.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.262.014

Н. В. Жолнерович, ст. преподаватель (БГТУ);
Н. В. Черная, профессор (БГТУ); Ю. В. Кот, студент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА МЕЛОВАЛЬНОЙ ПАСТЫ НА СВОЙСТВА МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ

Статья посвящена изучению влияния композиционного состава меловальной пасты на свойства мелованной бумаги. Проведенные исследования показали, что свойства бумаги с покрытием в значительной степени определяются композиционным составом меловальной пасты. Установлено, что применение в композиции эфира модифицированного картофельного крахмала в сочетании с NaКМЦ позволяет направленно регулировать свойства меловальной пасты и мелованной бумаги. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что предпочтительными свойствами характеризуется бумага с покрытием, в состав которого входят NaКМЦ в сочетании с крахмалом в количестве 0,4; 4,0 мас. ч. соответственно при содержании латекса 10 мас. ч. и диспергатора в количестве 0,2 мас. ч.

Article is devoted to studying of influence of composition pigments coating on properties coated papers. Carried out researches have shown, that properties of a paper with a covering are substantially determined by composition pigments coating. It is positioned, that application in a composition of starch in a combination with Nacarboxymethylcellulose. On the basis of the received experimental data is positioned that preferable properties characterize a paper with a covering into which composition enter Nacarboxymethylcellulose in a combination to starch and latex in quantity{amount} accordingly 0,4; 4,0 and 10 weights party accordingly at the contents of a dispersants of 0,2 weights party.

Введение. Повышение спроса на мелованную бумагу обусловлено в настоящее время увеличением выпуска рекламных изданий, объемов журналов, каталогов и других видов полиграфической продукции. Мелованная бумага также широко используется для печати этикеток, производства сувенирной бумаги, мелованной обложечной, дизайнерской, обоейной мелованной бумаги, бумаги для цифровой печати и др. Широкое применение находит легкомелованная газетная бумага, использование которой позволяет осуществлять многокрасочную печать.

Мелованные бумаги хороши тем, что благодаря наличию поверхностного покрытия создается ровная, легко выглаживающаяся поверхность, которая обладает более высокими печатными свойствами, чем немелованная бумага. При печатании на мелованной бумаге снижается расход печатных красок, печатное изображение приобретает лоск.

В зависимости от композиционного состава мелованного покрытия может существенно изменяться характер впитывания поверхностью бумаги печатной краски. При высокой впитываемости по отношению к печатным краскам покрытие отбирает связующее из краски, в результате чего краска насыщается пигментом. Это может привести к ухудшению закрепления краски на поверхности. Оптимальное количество связующего в меловальном составе можно ориентировочно определить, исходя из величины стойкости поверхности к выщипыванию.

Связующее, наряду с пигментом, является одним из основных компонентов мелованного

покрытия. Основное его назначение заключается в прочном соединении частиц пигментов между собой и с бумагой-основой. Связующие обеспечивают сопротивление бумаги с покрытием к сухому и влажному истиранию, что особенно важно для офсетной мелованной бумаги и обоев. Наряду с этим связующие выполняют ряд других функций, таких, как диспергирование пигментов, стабилизация, повышение водоудержания и регулирование текучести меловальных составов.

Современный рынок компонентов для мелования представлен значительным спектром связующих веществ, каждое из которых имеет свои преимущества и недостатки. Для того чтобы сочетать преимущества каждого из них важно исследовать их взаимное влияние на комплекс свойств меловальной пасты и мелованной бумаги. При этом важно отметить, что подбором композиционного состава покрытия возможно направленно регулирование восприимчивости мелованной бумагой печатной краски.

Одновременно известно [2], что количественное содержание каждого из компонентов в меловальной пасте в значительной мере определяет ее свойства и оказывает влияние на качество нанесения покрытия. Избыток связующего, равно как и его недостаток, может существенно сказаться на вязкости меловального состава и вызвать большие трудности при нанесении покрытия и закреплении его на поверхности бумаги. Поэтому подбор композиции меловальной пасты с целью направленного регулирования ее свойств и свойств мелованной бумаги является весьма актуальной задачей.

Основная часть. Одним из основных компонентов меловальной пасты является связующее, в качестве которого могут использоваться различные виды крахмалов, в том числе модифицированные, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт, латексы и др. Однако большинство из этих компонентов являются дорогостоящими и не выпускаются отечественным производством, что вызывает определенные трудности при выпуске мелованных видов бумаги в РБ. В этой связи авторами работы проведены исследования, направленные на возможность снижения расходов дорогостоящих связующих (натрийкарбоксиметилцеллюлозы, латекса) и диспергатора в композиции меловальной пасты, за счет замены их более доступными связующими на основе крахмала, при сохранении комплекса требований, предъявляемых к данному виду бумажной продукции.

Традиционно в композицию меловальной пасты входят пигменты (мел, каолин, бланфикс и др.), связующие (натрийкарбоксиметилцеллюлоза, крахмал, латекс и др.), диспергаторы и вспомогательные добавки. Однако введение в систему крахмала, модифицированного в зависимости от его свойств, может существенно отразиться на свойствах меловальной пасты. Одним из таких крахмалов является эфир модифицированного картофельного крахмала марки EMSOL K-55, представляющий собой низковязкий продукт (вязкость 25% раствора при 50°C по Брукфилду 120 мПа · с) горячего приготовления.

В лабораторных условиях были приготовлены различные композиции меловальных составов, включающие каолин фракционированный обогащенный марки КПФ-90, мел природный фракционированный марки М-90 (ТУ 5743-010-00186803-95), едкий натр технический (ГОСТ 2263-73), натрийкарбоксиметилцеллюлозу (NaКМЦ) марки Камцел 500 (ТУ 2231-002-50277563-2000), крахмал EMSOL K-55, латекс DL-950, диспергатор Ларус-11 (ТУ 2232-001-55085288-2005), антивспениватель ВУС-037. Количественное содержание компо-

нентов в меловальной пасте представлено в табл. 1.

Приготовление меловальной пасты осуществлялось после приготовления составных компонентов путем последовательного их смешения. Последовательность дозирования компонентов была постоянной в порядке, указанном в табл. 1.

Таблица 1

**Композиционный состав
меловальной пасты (в мас. ч.)**

Наименование компонента	Количественное содержание компонента
Каолин	90
Мел	10
NaOH	0,1
Диспергатор	0,1–0,3
Антивспениватель	0,005
Крахмал	3,0–4,5
NaКМЦ	0,35–0,50
Латекс	8–16

Приготовленные составы отличались высокой устойчивостью. Расслоение и седиментация меловального состава в течение суток не наблюдалось. При нанесении паста ложилась ровным слоем. Концентрация приготовленной меловальной пасты находилась в пределах 38–42%. Вязкость меловальной пасты (по ВЗ-4) находилась в пределах 12–16 с.

В качестве бумаги-основы использовали бумагу со следующими свойствами: белизна 80%, непрозрачность 94,5%, впитываемость при одностороннем смачивании 18 г/м², разрывная длина 5650 м, влагонепрочность 12%.

Бумага подвергалась одностороннему мелованию. Нанесение покрытия осуществляли валиковым методом. Масса наносимого покрытия составляла 15–18 г/м². Сушка бумаги с покрытием проводилась при температуре 105 ± 5°C.

Влияние композиционного состава меловальной пасты на свойства бумаги-основы представлено в табл. 2–4.

Таблица 2

Влияние содержания крахмала и NaКМЦ в композиции меловальной пасты на свойства мелованной бумаги при расходе диспергатора 0,2 мас. ч. и латекса 10 мас. ч.

Содержание в композиции меловальной пасты, мас. ч.		Белизна, %	Непрозрачность, %	Стойкость к выщипыванию по Деннисону (номер теста)	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Разрывная длина, м	Влагонепрочность, %
крахмала	NaКМЦ						
3,0	0,50	80,0	96,6	9	10,1	6210	13,8
3,5	0,45	78,9	97,3	8	11,5	6160	9,2
4,0	0,40	81,2	95,4	8	20,4	5415	9,3
4,5	0,35	81,1	96,6	8	23,0	5475	11,0

На первом этапе варьировали содержание в композиции крахмала и NaКМЦ. Содержание диспергатора и латекса составляло соответственно 0,2 и 10 мас. ч. Влияние соотношения крахмала и NaКМЦ представлено в табл. 2.

Как видно из представленных данных (табл. 2), белизна и непрозрачность полученных образцов изменяются незначительно и находятся в пределах 80,0–81,2% и 95,4–97,3%. Стойкость к выщипыванию при снижении содержания NaКМЦ уменьшается незначительно, но находится в допустимом диапазоне. Это свидетельствует о том, что применяемый в композиции крахмал существенно не снижает прочность поверхности. Однако при увеличении содержания крахмала и уменьшении соответственно NaКМЦ увеличивается впитываемость при одностороннем смачивании мелованной стороны бумаги от 10,1 до 23,0 г/м². Это связано с увеличением содержания в системе такого гидрофильного компонента, как крахмал.

Недостатком при снижении содержания в композиции NaКМЦ является существенное уменьшение разрывной длины бумаги с покровным слоем, что негативно может отразиться на технологичности процесса печати.

Второй этап заключался в определении возможности вообще исключить из композиции NaКМЦ, что неизбежно приведет к увеличению содержания в композиции крахмала и, возмож-

но, латекса. При этом важно получить устойчивую однородную суспензию, что определяется содержанием в системе диспергатора. Полученные результаты представлены в табл. 3–4.

Как видно из представленных данных, наименьшие значения белизны и непрозрачности наблюдаются при содержании крахмала и латекса соответственно 12,0 и 10,0 мас. ч. Очевидно, при таком соотношении расходов частицы пигмента в суспензии агрегированы, что способствует увеличению пропускания света и, следовательно, снижению непрозрачности мелованной бумаги.

Известно [2], что крахмал может снижать белизну покрытия бумаги, т. к. собственная белизна крахмалов ниже белизны пигментов. Поэтому с повышением содержания клеящего вещества в покрытии белизна его снижается. В то же время полимерные дисперсии в большинстве повышают белизну покрытия. Поэтому в сочетании с латексом может наблюдаться некоторое повышение данного показателя.

Непрозрачность покровного слоя зависит от разности коэффициентов светопреломления и содержания компонентов в покрытии, включая воздух, пигмент и связующее вещество. Наибольшая разность между коэффициентами светопреломления у воздуха и пигмента [1, с. 446]. Поэтому повышение связующих в покрытии понижает непрозрачность из-за замены воздуха связующим.

Таблица 3

Влияние содержания крахмала и латекса в композиции меловальной пасты на свойства мелованной бумаги при расходе диспергатора 0,1 мас. ч.

Содержание в композиции меловальной пасты, мас. ч.		Белизна, %	Непрозрачность, %	Стойкость к выщипыванию по Деннисону (номер теста)	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Разрывная длина, м	Влагопрочность, %
крахмала	латекса						
6,0	16,0	82,0	96,4	8	19,6	5770	8,5
8,0	14,0	82,0	97,0	7	19,2	5350	7,9
10,0	12,0	82,3	95,4	8	19,2	5495	9,9
12,0	10,0	81,5	95,1	8	19,2	6320	7,9
14,0	8,0	82,2	97,7	8	19,1	5040	7,6

Таблица 4

Влияние содержания крахмала и латекса в композиции меловальной пасты на свойства мелованной бумаги при расходе диспергатора 0,3 мас. ч.

Содержание в композиции меловальной пасты, мас. ч.		Белизна, %	Непрозрачность, %	Стойкость к выщипыванию по Деннисону (номер теста)	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Разрывная длина, м	Влагопрочность, %
крахмала	латекса						
6,0	16,0	81,7	96,7	8	16,9	4910	6,7
8,0	14,0	79,0	97,0	9	17,1	4775	11,5
10,0	12,0	79,0	98,0	8	17,5	4875	3,8
12,0	10,0	79,9	96,4	8	16,9	4360	11,9
14,0	8,0	80,2	96,7	8	16,5	4610	5,6

Следует отметить также важный факт, что исключение из композиции NaКМЦ и увеличение содержания диспергатора приводит к значительной потере прочности бумаги с покрытием: разрывная длина уменьшилась от 6210–5475 до 4910–4360 м.

При уменьшении содержания в композиции диспергатора наблюдается уменьшение впитываемости при одностороннем смачивании до 16,5 г/м². Однако это может привести к снижению впитываемости печатной краски и замедлению процесса ее высыхания при печати, что является нежелательным.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что предпочтительное содержание связующего в композиции меловальной пасты должно определяться в первую очередь дости-

гаемыми эффектами по свойствам бумаги и видом последующей печати.

Заключение. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что предпочтительными свойствами характеризуется бумага с покрытием, в состав которого входят NaКМЦ в сочетании с крахмалом в количестве 0,4; 4,0 мас. ч. соответственно при содержании латекса 10 мас. ч. и диспергатора в количестве 0,2 мас. ч.

Литература

1. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1986. – 679 с.
2. Бондарев, А. И. Производство бумаги и картона с покрытием / А. И. Бондарев. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 192 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.024.7

Н. В. Черная, профессор (БГТУ); П. А. Чубис, ассистент (БГТУ);
Г. Г. Эмелло, доцент (БГТУ); А. В. Костюкевич, аспирант (БГТУ);
А. А. Драпеза, аспирант (БГТУ); В. Л. Колесников, профессор (БГТУ)

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКНАХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Изучено влияние электролита (раствора $Al_2(SO_4)_3$ с заданным значением pH) на потенциал течения гидродисперсии минерального наполнителя (каолина). Установлено, что максимальная перезарядка частиц каолина достигается при содержании электролита в дисперсной системе 5,2 мас. % от наполнителя, а присутствие гидродисперсии канифоли, модифицированной моноэтилцеллозольмалеинатом (ТМ), смещает максимум потенциала течения в сторону повышенного содержания электролита в дисперсной системе до 8,3 мас. % от наполнителя. В лабораторных условиях обеспечено наполнение образцов бумаги в условиях гетероадагуляции частиц наполнителя и целлюлозных волокон, что повысило удержание наполнителя на 15–20% при сохранении прочности и гидрофобности по сравнению с наполнением образцов бумаги в условиях гомокоагуляции. Кроме того, обеспечение гетероадагуляции способствует равномерному распределению частиц наполнителя на поверхности целлюлозных волокон.

The influence of electrolyte (the $Al_2(SO_4)_3$ solution with given pH value) on current potential of hydro dispersion of mineral filler (the kaolin) is investigated. It is determined that maximal recharging of the kaolin particles is reached at 5,2 mas. % from filler's weight of aluminium sulfate in the dispersion. But presence of hydro dispersion of the rosin modified by monoethylcellosolvmaleate (TM) displaces the maximum of current potential aside the increased content of electrolyte in the dispersion right up to 8,3 mas. % from filler's weight of aluminium sulfate. The paper samples filling in vitro is provided in heteroadagulation conditions of filler's particles on cellulose fibers that has raised the filler retention in paper structure on 15–20% with retain of strength and hydrophobic properties in comparison with paper samples filling in homocoagulation conditions. Furthermore the heteroadagulation process in paper stock allows uniform distributing of filler's particles at the surface of cellulose fibers.

Введение. Применяемая в промышленности технология наполнения бумаги и картона имеет следующие существенные недостатки. Во-первых, процесс наполнения, как правило, протекает в условиях гомокоагуляции, вследствие чего крупнодисперсные электронейтральные агрегаты наполнителя, образовавшиеся в присутствии избыточного количества электролита (сульфата алюминия, полиоксихлорида алюминия), не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Из-за этого степень удержания наполнителя в структуре клеевых видов бумаги и картона не превышает 55–65%, что приводит к существенным потерям его при обезвоживании бумажной массы на сеточном столе бумаго- или картоноделательной машины [1, 2]. Во-вторых, крупнодисперсные агрегаты наполнителей снижают прочность и гидрофобность бумаги и картона, что вызывает необходимость дополнительного введения в композицию бумажной массы дорогостоящих упрочняющих и гидрофобизирующих добавок. И, в-третьих, наполнение бумаги и картона в условиях гомокоагуляции не позволяет эффективно использовать наполнитель и экономить дефицитное волокнистое сырье – целлюлозу [3].

Основная часть. Перспективным способом повышения степени удержания наполнителя в

структуре бумаги и картона при сохранении прочности и гидрофобности готовой продукции является смещение процесса наполнения из условий гомокоагуляции к гетероадагуляции. При этом в бумажной композиции частицы наполнителя будут присутствовать не в виде крупнодисперсных и электронейтральных агрегатов, а в виде мелкодисперсных положительно заряженных частиц наполнителей, равномерно распределенных и прочно зафиксированных на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон за счет электростатических и межмолекулярных сил взаимодействия.

За основу разработанной ресурсосберегающей технологии наполнения бумаги и картона в условиях гетероадагуляции выдвинута концепция о целесообразности сохранения дисперсности частиц наполнителя и обеспечения условий, при которых частицы приобретают положительный заряд поверхности. Для этого необходимо целенаправленно регулировать содержание электролита в бумажной массе в виде различных форм гидроксо- и полигидроксосоединений алюминия (ГСА).

Цель исследования – разработка технологии изготовления бумаги и картона с повышенной степенью удержания наполнителя и высокими показателями прочности и гидрофобности путем обеспечения условий

гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные **задачи**:

- исследовать зависимость потенциала протекания 1%-ной гидродисперсии каолина и гидродисперсии каолина в присутствии модифицированной канифоли от содержания электролита, определить область его содержания в бумажной массе, обеспечивающего максимальную перезарядку поверхности частиц наполнителя;

- изучить строение частиц каолина в зависимости от содержания электролитов и pH гидродисперсии наполнителя;

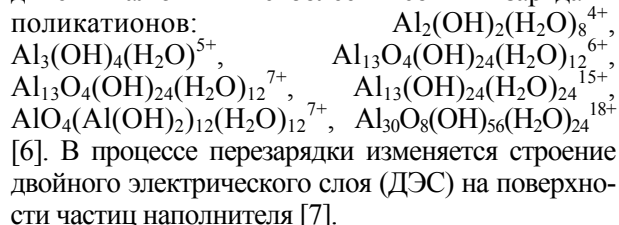
- изготовить образцы бумаги в условиях гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах и изучить гидрофобные и прочностные свойства полученных образцов.

В качестве объектов исследования выбраны гидродисперсии, содержащие наполнитель (каолин по ГОСТ 19285-73), модифицированную канифоль (ТМ, ЖМ по ТУ РБ 00280198-017-95 или ТМАС-3Н по ТУ РБ 600012243.020-2003) и электролит (сульфат алюминия по ГОСТ 12966-85 или полиоксихлорид алюминия по CEN 883:2004), а также образцы бумаги и картона, изготовленные из целлюлозы хвойной сульфитной беленой марки Б-1 (ГОСТ 3914-89) и содержащие вышеперечисленные компоненты. Факт перезарядки частиц наполнителя был установлен по потенциалу протекания, который связан с ζ -потенциалом уравнением Гельмгольца-Смолуховского [4]. Измерение потенциала протекания исследуемых гидродисперсий проводили на анализаторе заряда частиц CAS (AFG Analytic).

Поскольку исходные частицы каолина имеют отрицательный заряд поверхности [5], установлено, что при добавлении электролита в гидродисперсию наполнителя происходит изменение потенциала протекания ($E_{пр}$) от отрицательных значений до положительных (рис. 1). Область максимальной перезарядки частиц каолина (точка F) наблюдается при следующем содержании электролитов, мас. % от наполнителя: 5,0–7,0 для сульфата алюминия и 8,0–10,0 для полиоксихлорида алюминия, что соответствует потенциалам протекания +358 мВ и +733 мВ. При этом частицы наполнителя не агрегируют, то есть не происходит их коагуляция (гомокоагуляция), и система находится в седиментационно-устойчивом состоянии. На рис. 1 представлены результаты эксперимента с использованием сульфата алюминия в качестве электролита. За процессами, протекающими в гидродисперсиях, следили по их мутности в течение 5 мин.

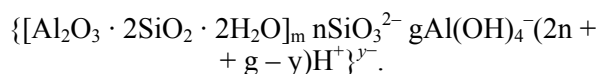
Установлено, что эффективность перезарядки частиц наполнителя повышается при использовании более высокозарядных форм гидроксо- и полигидроксо соединений алюминия, вид катионов

которых и содержание зависит от pH исходного электролита. Поэтому одинаковый заряд поверхности каолина достигается при меньшем содержании в дисперсной системе полиоксихлорида алюминия (РАХ-18), т. к. он имеет полигидроксо соединения алюминия с более высокими зарядами поликатионов:

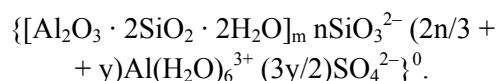


[6]. В процессе перезарядки изменяется строение двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц наполнителя [7].

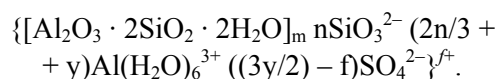
Схематическое строение исходных частиц каолина (точка А) имеет следующий вид:



Строение частиц каолина, образующих агрегаты в области изoeлектрического состояния (точки В, С и D), можно представить следующим образом (электролит – сульфат алюминия, содержащий в своем растворе перезаряжающие ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$):



Строение частиц наполнителя с положительно заряженной поверхностью (точки Е, F и G) можно представить следующим образом:



Поскольку процесс наполнения бумажной массы используется в технологии клееных видов бумаги и картона, то было изучено влияние электролитов на потенциал протекания гидродисперсии каолина в присутствии модифицированной канифоли. Определено, что для максимальной перезарядки поверхности частиц каолина в присутствии модифицированной канифоли марок ТМ (модификатор – моноэтилцеллозольмалеинат), ЖМ (модификатор – малеиновый ангидрид) и ТМАС-3Н (модификатор – моноэтанолламин) необходимо следующее содержание электролитов в системе, мас. % от наполнителя: 8,0–11,0 для сульфата алюминия ($E_{\max}$ – от +295 до +365 мВ) и 8,0–12,0 для полиоксихлорида алюминия ($E_{\max}$ – от +665 до +900 мВ) [7]. При таком содержании электролитов, обеспечивающем перезарядку поверхности частиц наполнителя, крупнодисперсные агрегаты не образуются, частицы наполнителя равномерно распределяются и прочно фиксируются на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон, то есть происходит процесс гетероадагуляции (рис. 2).

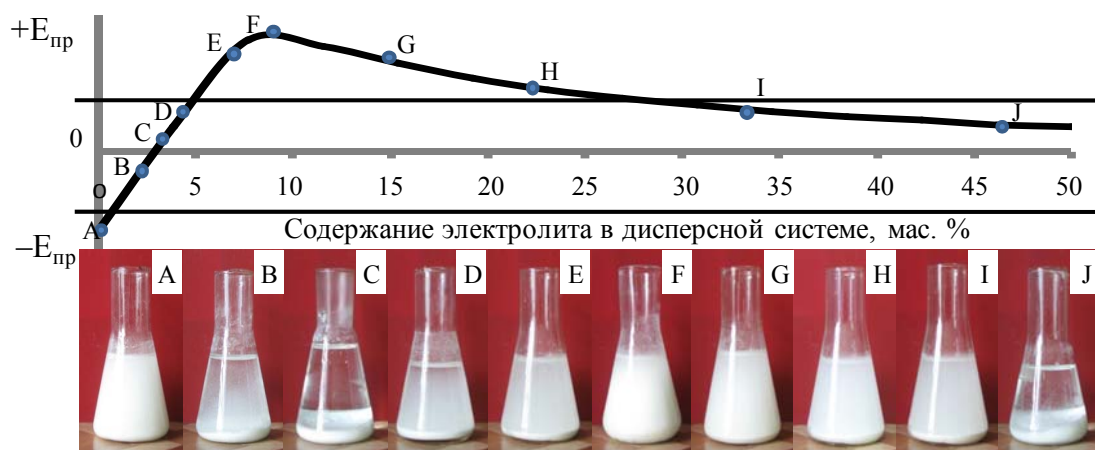


Рис. 1. Влияние электролита на потенциал протекания и седиментационную устойчивость дисперсной системы

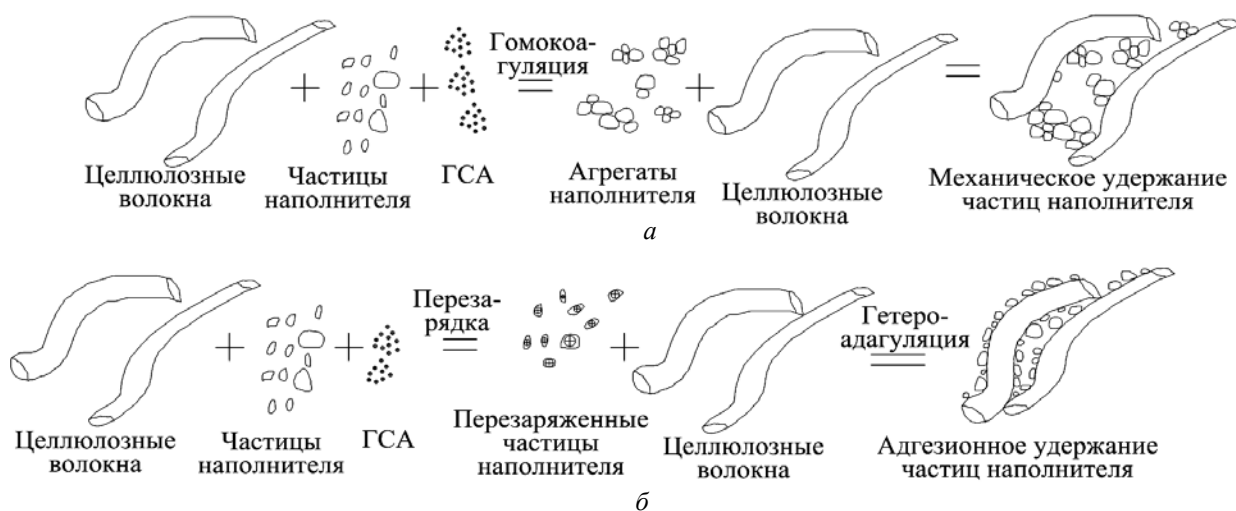


Рис. 2. Механизмы удержания наполнителя в структуре бумаги и картона: а – механический; б – адгезионный

Свойства образцов бумаги в зависимости от содержания электролита в бумажной композиции

Номер образца	Содержание электролита, % от а. с. в.	Свойства образцов бумаги			
		Впитываемость при одностороннем смачивании по Коббу ₃₀ , г/м ²	Степень проклейки, мм	Разрывная длина, м	Зольность, %
1	0	50,0	0,8	6720	4,2
2	0,5	46,5	0,8	6810	4,7
3	1,0	34,7	1,2	6840	5,3
4	1,5	12,5	1,6	6880	7,2
5	2,0	12,4	1,7	6780	7,1
6	2,5	11,8	1,8	6730	7,0
7	3,0	11,2	1,8	6640	6,9
8	3,5	11,4	1,8	6590	6,9
9	4,0	11,8	1,8	6560	6,8
10	5,0	12,5	1,8	6510	6,7
11	6,0	13,0	1,8	6450	6,6
12	7,0	13,5	1,7	6400	6,6
13	8,0	15,6	1,6	6350	6,6
14	9,0	17,2	1,6	6310	6,7
15	10,0	18,7	1,5	6270	6,8

Дальнейшее исследование было направлено на изучение свойств образцов бумаги и картона в зависимости от содержания электролита (сульфата алюминия) в бумажной композиции (таблица). Образцы бумаги и картона исследовали с помощью стандартных методов, позволяющих определить такие свойства, как гидрофобность, прочность и зольность [5].

Образцы бумаги (80 г/м^2) и картона (340 г/м^2) получали из композиции, содержащей 90% целлюлозы хвойной сульфитной беленой и 10% наполнителя (каолина). Содержание модифицированной канифоли (МК) марки ТМ составляло 1,5% от а. с. в. (% от массы абсолютно сухого волокна). Компоненты бумажной массы вводили в волокнистую суспензию в следующей последовательности: гидродисперсия МК – раствор электролита (35% от общего расхода) – гидродисперсия наполнителя – раствор электролита (остальные 65%).

Получено, что при повышении содержания электролита (сульфата алюминия) в бумажной композиции от 0 до 1,5% от а. с. в. гидрофобность, прочность и зольность улучшаются. Впитываемость при одностороннем смачивании по методу Кобба и степень проклейки по штриховому методу изменяются соответственно от 50 до $12,5 \text{ г/м}^2$ и от 0,8 до 1,6 мм, а разрывная длина образцов бумаги повышается от 6720 до 6880 м. Зольность образцов бумаги при содержании электролита 1,5% от а. с. в. имеет максимальное значение 7,2%. Это можно объяснить тем, что обеспечивается перезарядка поверхности минеральных частиц каолина, их равномерное распределение и прочное фиксирование на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон.

У образцов картона вышеуказанные свойства подчинялись тем же закономерностям, что и свойства бумаги, и были на 10–20% выше.

С помощью растрового электронного микроскопа проведен анализ образцов бумаги (4 и 9 из таблицы). Полученные электронные микрофотографии образцов бумаги свидетельствуют о том, что при осуществлении процесса наполнения в условиях гетероадагуляции (рис. 3) мелкодисперсные частицы наполнителя равномерно распределяются на поверхности целлюлозных волокон, что существенно отличается от процесса наполнения в условиях гомокоагуляции (рис. 4).

На основании полученных зависимостей была разработана принципиальная блок-схема процесса наполнения бумаги и картона в условиях гетероадагуляции мелкодисперсных и положительно заряженных частиц (рис. 5) при использовании в качестве электролита сульфата алюминия.

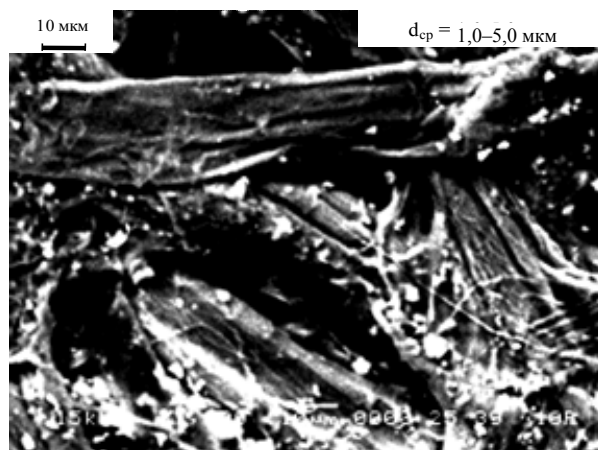


Рис. 3. Электронная микрофотография образца бумаги при наполнении каолином в условиях гетероадагуляции

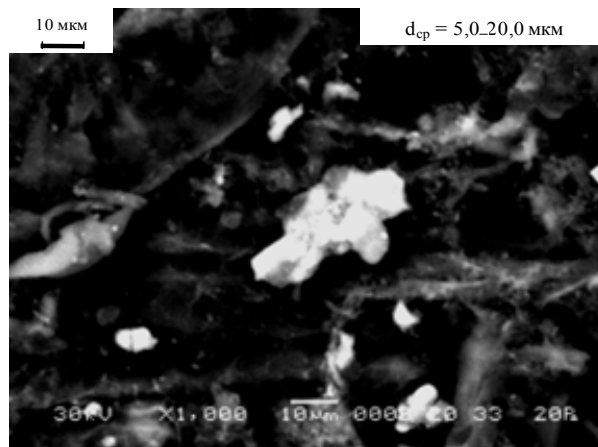


Рис. 4. Электронная микрофотография образца бумаги при наполнении каолином в условиях гомокоагуляции

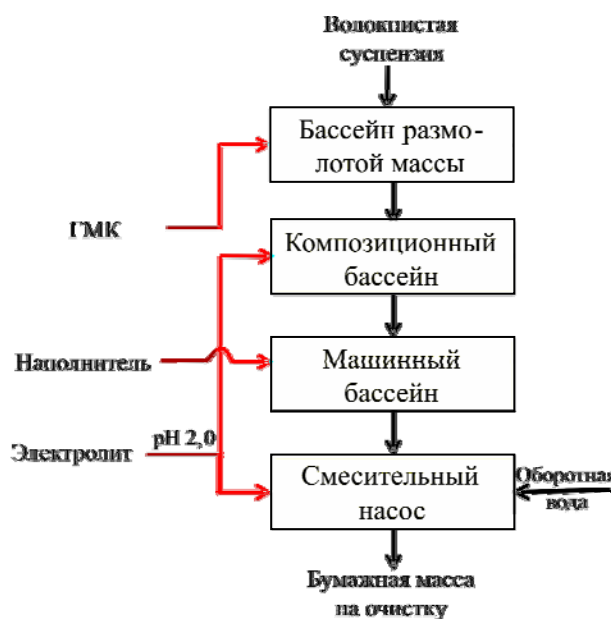


Рис. 5. Принципиальная блок-схема наполнения бумаги и картона в условиях гетероадагуляции

Особенностью приведенной схемы наполнения бумаги и картона является двухступенчатое введение электролита в основной технологический поток и регулирование pH исходного раствора электролита на стадии его приготовления для получения в нем форм ГСА, обеспечивающих перезарядку поверхности частиц наполнителя.

Заключение. Установлено, что перезарядка поверхности частиц каолина способствует сохранению их исходных размеров и гетероадагуляции на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон. Установлено, что обеспечение гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах позволяет повысить степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона на 15–20% при сохранении их прочности и гидрофобности и, тем самым, снизить затраты на наполнение клееных видов бумаги и картона за счет экономии на каждую тонну продукции 10–20 кг целлюлозы и 5–10 кг электролита.

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. – 2005. – 423 с.
3. Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2009. – 394 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. Neimo, L. Papermaking Science and Technology. Book 4: Papermaking Chemistry / L. Neimo. – Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999. – 327 p.
6. Hahn, H. H. Chemical Water and Wastewater Treatment VII / H. H. Hahn, E. Hoffman, H. Ødegaard. – London: IWA Publishing, 2002. – 416 p.
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.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.2.024.74.044.017:547.458.61

В. В. Горжанов, мл. науч. сотрудник (БГТУ); Т. П. Шкирандо, ст. науч. сотрудник (БГТУ);
В. И. Темрук, ген. директор (ПУП «Бумажная фабрика» Гознака);
Т. В. Соловьева, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕСТРУКЦИИ КРАХМАЛА НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА БУМАГИ

Исследовано влияние степени деструкции модифицированного крахмала при его использовании в качестве состава для поверхностной проклейки на свойства бумаги. Получение крахмала с различной степенью деструкции осуществлялось при помощи ферментных препаратов. Показано, что в зависимости от молекулярной массы полисахаридов крахмала изменяется как количество нанесенного связующего, так и характер его распределения в z-направлении бумаги. Изменяя в процессе модифицирования крахмала степень его деструкции, можно управлять свойствами бумаги. Показано, что свойства поверхности бумаги зависят в основном от характера распределения связующего, а механические свойства – от количества нанесенного связующего и молекулярной массы крахмала.

The Explored influence degree destruction of the modified starch under his use as composition for surface sizing on characteristic of the paper. The Reception of the starch with different degree destruction was realized at ferments preparation. It Is Shown that depending on molecular mass polysaccharides starch changes as amount inflicted connecting, so and nature of his distribution in z-direction of the paper. Changing in process of modification starch degree his destruction, possible control the characteristic of the paper. It Is Shown that characteristic to surfaces of the paper hang from nature of the distribution connecting basically, but mechanical characteristic from amount inflicted connecting and molecular mass of the starch.

Введение. Мировое производство крахмала и крахмалопродуктов за последнее десятилетие увеличилось в два раза и в настоящее время составляет около 60 млн. т [1]. Растет применение крахмала и в бумажной промышленности: в процессах флокуляции волокон, проклейке бумаги, ее покрытии, где он используется в модифицированном виде. В настоящее время крахмал является одним из наиболее широко используемых пленкообразующих полимеров для поверхностной проклейки бумаги.

Свойства модифицированных крахмалов в значительной степени определяются степенью деструкции полисахаридов крахмала, с изменением которой можно устранить такие нежелательные свойства, как студнеобразование и ретроградация. Однако в этом случае ухудшаются свойства крахмала как полимера – снижается связующая и пленкообразующая способность [2]. Поэтому при его модификации следует стремиться к тому, чтобы степень деструкции крахмала оставалась достаточно низкой, т. е. деструкция крахмала была по возможности меньше, а вязкость его дисперсии по возможности ниже.

Основная часть. Степень деструкции крахмала, используемого для поверхностной проклейки, будет непосредственно влиять на свойства бумаги. Поэтому целью работы являлось определение влияния степени деструкции крахмала на показатели качества бумаги с поверхностной проклейкой. Для этого в лабора-

торных условиях обрабатывали с поверхности образцы бумаги дисперсиями крахмала с различной степенью деструкции, которые получали при помощи ферментных препаратов и оценивали при помощи показателя молекулярной массы (ММ), определенной химическим методом [3]. В качестве бумаги-основы была использована бумага массой 70 г/м², изготовленная в промышленных условиях ПУП «Бумажная фабрика» государственных знаков Министерства финансов Республики Беларусь, без поверхностной проклейки, которую затем осуществляли на лабораторном клеильном прессе. При проведении эксперимента использовали дисперсии крахмала 4-х и 6%-ной концентрации, ранее определенных экспериментально. Оценивали механические, структурные и сорбционные свойства бумаги, а также свойства, характеризующие ее поверхность.

При оценке свойств бумаги определяющими характеристиками являются количество связующего, нанесенного на бумагу, и распределение этого связующего по толщине бумаги (z-направление). Эти две характеристики взаимно дополняют друг друга и позволяют комплексно охарактеризовать изменения свойств бумаги, происходящих при ее поверхностной проклейке.

Для оценки количества крахмала, нанесенного на поверхность бумаги при поверхностной проклейке, использовали показатель привеса на 1 м² бумаги. Чем больше вносится связующего,

тем более заметно изменение в свойствах бумаги, оказываемое этим связующим. Зависимость привеса крахмала от его ММ представлена на рис. 1.

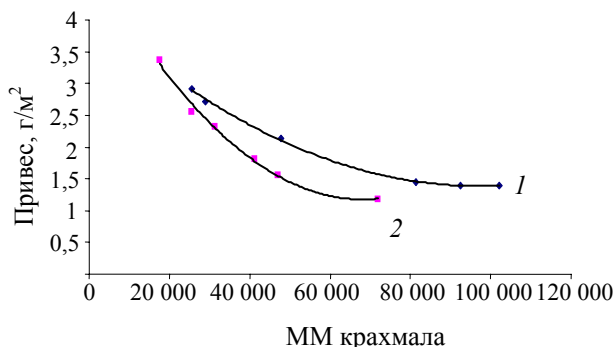


Рис. 1. Зависимость количества крахмала, наносимого на поверхность бумаги, от его ММ при концентрации крахмала: 1 – 4%; 2 – 6%

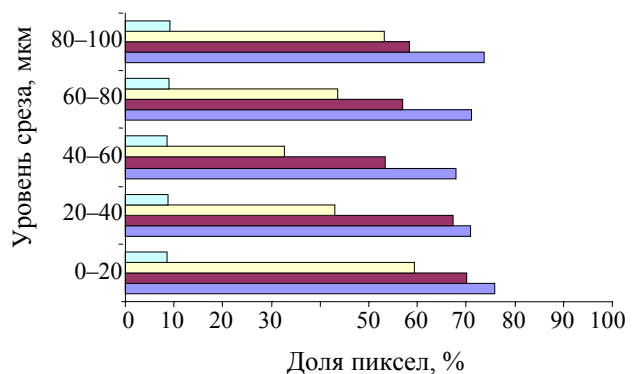
Как видно из рис. 1, максимальный привес наблюдается для крахмала с высокой степенью деструкции. При увеличении ММ крахмала в его дисперсии привес крахмала уменьшается, что можно объяснить увеличением вязкости таких дисперсий.

Для оценки распределения крахмала при изменении степени деструкции определяли проникновение крахмала по толщине бумаги в процессе поверхностной проклейки бумаги.

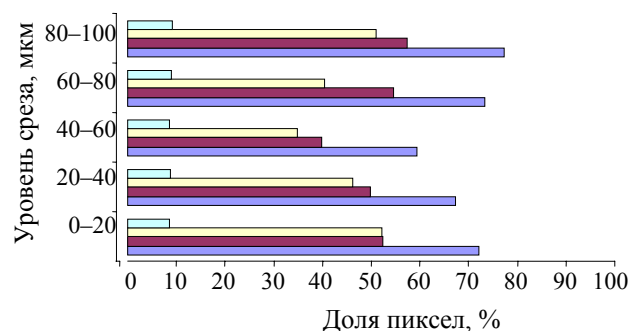
Для оценки характера распределения крахмала в z-направлении образцы бумаги обрабатывали йодом и при помощи метода сканирующей электронной микроскопии с проведением элементного анализа сканировали поперечный срез, получая бинарные изображения, элементы которых образованы пикселями, соответствующими элементу «йод», а, следовательно, и крахмалу. Зависимость распределения крахмала в z-направлении от степени деструкции крахмала представлена на рис. 2. Поскольку бумага-основа была изготовлена с применением катионного крахмала, введенного в массу, на рис. 2 также приведено распределение крахмала без поверхностной проклейки.

Как видно из рис. 2, распределение крахмала в z-направлении для всех дисперсий носит характер U-образной кривой: происходит уменьшение количества связующего при увеличении глубины его проникновения. С ростом ММ полисахаридов крахмала наблюдается увеличение неравномерности распределения крахмала в z-направлении. Так, например, при концентрации 4% в диапазоне ММ 28 500–29 000 разница в содержании крахмала между уровнями среза 80–100 (0–20) и 40–60 мкм составляет 2,58–4,71%, а разница при ММ, равной 92 600–102 200, составляет 17,31–22,55%. Это свиде-

тельствует о том, что при высокой степени деструкции полисахаридов крахмала образуется большое количество низкомолекулярной фракции, которая хорошо проникает в поры бумаги, равномерно распределяясь по всей ее толщине. В этом случае можно говорить о процессе пропитки бумаги. С ростом ММ крахмала происходит увеличение длины макромолекул крахмала, что затрудняет проникновение крахмала в z-направлении, и происходит его накопление в поверхностных слоях бумаги.



а



б

Рис. 2. Распределение крахмала в z-направлении бумаги:

а – для 4%-ной дисперсии; б – для 6%-ной дисперсии

Полученными данными по привесу крахмала и его распределению в бумаге пользовались для объяснения изменений свойств бумаги при ее поверхностной проклейке крахмалом, отличающимся степенью деструкции. Изучали влияние степени деструкции крахмала на механические, структурные, сорбционные свойства, а также свойства поверхности бумаги.

Механические свойства бумаги оценивали по показателям разрушающего усилия и прочности на излом при многократных перегибах, определяемых по ГОСТ и ГОСТ соответственно.

Зависимости механических свойств бумаги от степени деструкции наносимого на ее поверхность крахмала представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, разрушающее усилие и прочность на излом имеют область, обеспечивающую их максимальный прирост. Одновременно повышение концентрации дисперсий крахмала приводит к смещению максимальных значений в область с более высокой степенью деструкции крахмала. Так, при проклейке бумаги дисперсиями крахмала 4%-ной концентрации максимальные значения разрушающего усилия 75–80 Н достигаются при значениях ММ крахмала 50 000–70 000. При проклейке дисперсиями 6%-ной концентрации максимальные значения 69–72 Н достигаются при ММ 35 000–50 000.

Та же зависимость характерна и для показателя прочности на излом: область максимальных значений для 4%-ной дисперсии находится в пределах значений ММ крахмала 50 000–70 000, а для 6%-ной – в области 15 000–25 000.

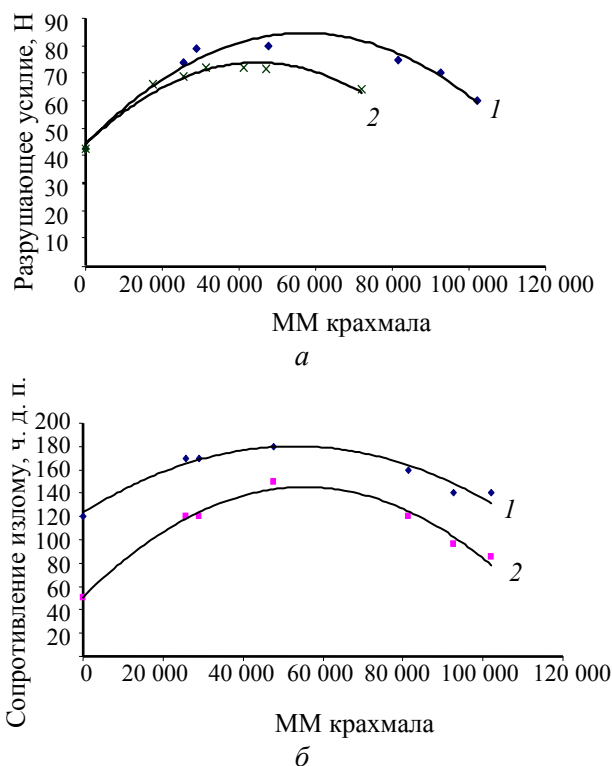


Рис. 3. Изменение механических свойств бумаги от ММ крахмала при его концентрации:

1 – 4%; 2 – 6%;

а – для показателя усилия при разрыве;

б – для показателя прочности на излом

Для бумаги, обработанной дисперсиями крахмала с ММ свыше 70 000 для 4%-ной дисперсии и ММ свыше 25 000 и 50 000 при 6%-ной для показателей прочности на излом и разрушающего усилия соответственно, характерно

снижение показателей механической прочности. Это можно объяснить неглубоким их проникновением в бумагу, что подтверждает и снижение привеса при повышении ММ крахмала.

Структурные изменения в бумаге оценивали при помощи показателя воздухопроницаемости. Зависимость этого показателя от степени деструкции крахмала представлена на рис. 4.

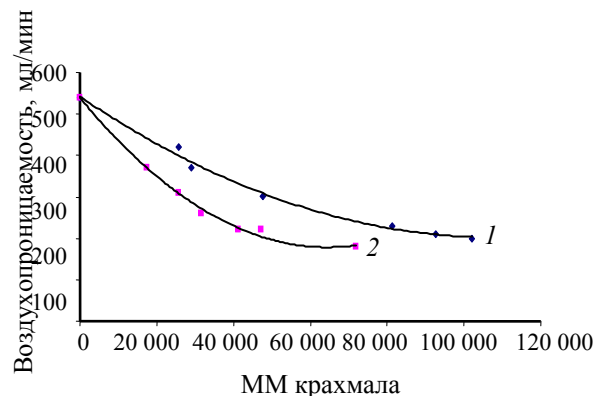


Рис. 4. Зависимость воздухопроницаемости бумаги от ММ крахмала при концентрации:

1 – 4%; 2 – 6%

Как видно из рис. 4, с увеличением ММ крахмала в его дисперсии происходит снижение воздухопроницаемости бумаги. При этом, для 6%-ной дисперсии крахмала снижение этого показателя происходит интенсивнее, чем для 4%-ной. Так, для 6%-ной дисперсии минимальные значения показателя воздухопроницаемости – 200 мл/мин достигаются при значениях ММ 50 000, а для 4%-ной такого же значения удастся достигнуть при ММ крахмала свыше 90 000. Это можно объяснить тем, что при таких значениях ММ уменьшается проникновение макромолекул в бумагу и увеличивается содержания их на поверхности. Предположительно это приводит к уменьшению как количества пор, так и их размера у проклеенной с поверхности бумаги.

Сорбционные свойства бумаги оценивали с помощью показателя впитываемости при одностороннем смачивании по Коббу₃₀. Этот показатель достаточно важен для бумаги для печати. Он характеризует впитываемость воды при непосредственном контакте ее с бумагой. В частности, качество отиска при использовании печатных офсетных красок на водной основе зависит от впитывания воды бумагой. Однако этот показатель должен находиться на определенном уровне, чтобы не допустить чрезмерного впитывания воды и вследствие этого изменения линейных размеров листа бумаги, что приведет к браку при печати на многосекционных печатных машинах.

Зависимость впитывания при одностороннем смачивании от степени деструкции крахмала показана на рис. 5.

Как видно из рис. 5, крахмал образует на поверхности бумаги покрытия, не стойкие к действию воды. Связи, образованные как между молекулами крахмала, так и между молекулами крахмала и целлюлозы, легко разрушаются под действием воды, что приводит к повышению показателя впитываемости. Наблюдается характерная зависимость увеличения впитываемости с ростом ММ крахмала, нанесенного на поверхность бумаги: наиболее интенсивный рост этого показателя до 26–28 г/м² наблюдается при значениях ММ крахмала до 80 000 для 4%-ной дисперсии и до 40 000 для 6%-ной дисперсии. При низких значениях ММ происходит преимущественно процесс пропитки бумаги, короткие молекулы крахмала хорошо проникают в поры между волокнами, равномерно распределяясь по толщине бумаги. При этом свойства поверхности бумаги незначительно отличаются от свойств поверхности бумаги-основы. При росте ММ крахмала проникновение его макромолекул затрудняется, что приводит к концентрированию их в поверхностных слоях бумаги, о чем говорит и уменьшение показателя привеса. Значения впитываемости бумаги при ее поверхностной проклейке 6%-ной дисперсией выше, чем 4%-ной. Это объясняется большим количеством низкомолекулярной фракции полисахаридов крахмала, хорошо сорбирующих воду, которые при повышенной концентрации имеют более высокую вязкость, что затрудняет их проникновение в бумагу и приводит к накоплению на ее поверхности. Стабилизация показателя впитываемости при одностороннем смачивании до постоянного уровня можно объяснить образованием на поверхности бумаги слоя, обладающего сорбционными свойствами, близкими к свойствам крахмальной пленки.

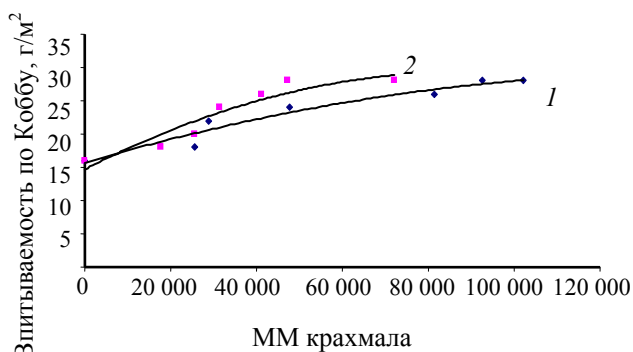


Рис. 5. Зависимость впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги от ММ крахмала при его концентрации: 1 – 4%; 2 – 6%

Свойства поверхности бумаги оценивали при помощи показателя стойкости поверхности к выщипыванию по Деннисону.

Зависимость этого показателя от степени деструкции крахмала показана на рис. 6.

Как видно из рис. 6, стойкость поверхности бумаги к выщипыванию бумаги растет с увеличением ММ крахмала. При этом показатель мало зависит от привеса крахмала, а наблюдается его явная зависимость от распределения в z-направлении, что свидетельствует об изменении свойств поверхности бумаги с увеличением ММ крахмала. При высоких значениях ММ (от 80 000 для 4%-ной дисперсии и от 50 000 для 6%-ной дисперсии) наблюдается некоторое снижение, которое можно объяснить ухудшением качества покрытия за счет неравномерного нанесения таких дисперсий, обладающих высокой вязкостью.

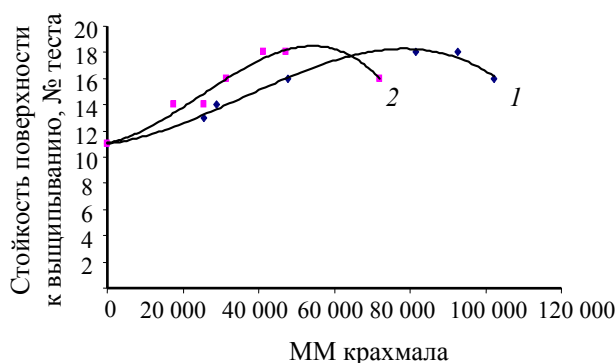


Рис. 6. Зависимость показателя стойкости поверхности бумаги к выщипыванию от степени деструкции крахмала при его концентрации: 1 – 4%; 2 – 6%

С ростом концентрации дисперсий крахмала повышается их вязкость, что приводит к более интенсивному процессу изменения свойств поверхности бумаги, а, следовательно, и росту показателей гладкости и стойкости поверхности к выщипыванию.

Проведенные исследования показали, что свойства бумаги в значительной мере зависят от степени деструкции крахмала. Показатели механической прочности бумаги имеют максимальные значения при ММ крахмала 40 000–60 000. Использование дисперсий крахмала с ММ ниже 40 000 и выше 60 000 приводит к снижению механической прочности бумаги.

Впитываемость при одностороннем смачивании бумаги, проклеенной в массе, растет при использовании поверхностной проклейки крахмалом, достигая значений, характерных для крахмальных пленок – 26–28 г/м². Данный уровень достигается при значениях ММ крахмала, начиная с 50 000.

Показатель стойкости поверхности к выщипыванию также имеет максимум, который достигается при ММ 50 000 для 4%-ной дисперсии и 80 000 для 6%-ной.

Заключение. На основании полученных данных можно заключить, что при использовании 4%-ной дисперсии крахмала целесообразно его ММ до снижать до уровня 60 000–80 000, а при использовании 6%-ной – до уровня 30 000–50 000. При таких значениях ММ крахмала возможно получить бумагу с высокими механическими характеристиками, обладающую необходимым уровнем свойств поверхности.

Литература

1. Ловкис, З. В. Технология крахмала и крахмалопродуктов: учеб. пособие / З. В. Ловкис, В. В. Литвяк, Н. Н. Петюшев. – Минск: Асобный, 2007. – 178 с.
2. Крылатов, Ю. А. Проклейка бумаги / Ю. А. Крылатов, И. Н. Ковернинский. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 228 с.
3. Рихтер, М. Избранные методы исследования крахмала / М. Рихтер, З. Аугустат, Ф. Ширбаум. – М.: Пищевая пром-сть, 1975. – 184 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.222:676.024.741.04

А. А. Пенкин, ассистент (БГТУ); О. А. Новосельская, ассистент (БГТУ);
В. В. Жихарев, студент (БГТУ); Т. П. Шкирандо, науч. сотрудник (БГТУ);
Т. В. Соловьева, профессор (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТИОННОГО КРАХМАЛА В КОМПОЗИЦИИ ГАЗЕТНОЙ БУМАГИ

Исследовано влияние вида и расхода катионного крахмала на время обезвоживания бумажной массы и физико-механические показатели газетной бумаги. В экспериментальных исследованиях использованы следующие виды катионных крахмалов: крахмал со средне-массовой молекулярной массой $0,620 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,035 (марки «Hi-Cat C 323 A»), крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,035 (марки «Amylofax PW») и крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047 (марки «Amylofax HS»). Установлено, что применение катионных крахмалов привело к повышению скорости обезвоживания бумажной массы при изготовлении газетной бумаги в среднем на 40% и повышению прочности газетной бумаги на 15% по сравнению с используемым видом катионного крахмала при существующем порядке его применения. На основании комплекса проведенных исследований для опытно-промышленной апробации в технологии газетной бумаги рекомендуется: катионный крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047; введение катионного крахмала в бумажную массу после дозирования в нее коагулянта.

Kind and consumption influence of cationic starch for the drainage of paper furnish and dry-strength of a newsprint paper is investigated. In experimental researches following kinds of cationic starch are used: starch with weight-average molecular weight $0,620 \cdot 10^6$ g/mol and degree of substitution 0,035 («Hi-Cat C 323 A»), starch with molecular weight $1,090 \cdot 10^6$ g/mol and degree of substitution 0,035 («Amylofax PW») and starch with molecular weight $1,090 \cdot 10^6$ g/mol and degree of substitution 0,047 («Amylofax HS»). It is found, that application of cationic starches has led to increase drainage of paper furnish during newsprint paper manufacturing on 40 % and to increase breaking length of a newsprint paper on 15%. For trial approbation in technology of a newsprint paper it is recommended: cationic starch with molecular weight $1,090 \cdot 10^6$ g/mol and degree of substitution 0,047; introduction of cationic starch in paper furnish after dispensing in it coagulant.

Введение. В 2008 г. в Республике Беларусь было впервые освоено производство газетной бумаги из термомеханической массы, получаемой из древесины ели по методу RTS. Особенностью этого метода получения термомеханической массы является сочетание короткого времени термогидролитической обработки щепы при повышенной температуре (до 170°C) с высокой частотой вращения дисков рафинера (до 2600 мин^{-1}) [1].

Согласно нашим исследованиям, термомеханическая масса, используемая в композиции газетной бумаги, при степени помола в 70°ШР имеет фракционный состав, представленный на рис. 1.

Как видно из рис. 1, особенностью фракционного состава термомеханической массы, используемой в композиции газетной бумаги, является высокое содержание (до 36%) коротких волокон длиной менее 0,15 мм, составляющих основу так называемой мелочи. Высокое содержание мелочи обуславливает следующие проблемы: невысокую скорость обезвоживания бумажной массы; малую степень удержания волокна в структуре бумаги; невысокую прочность бумажного листа.

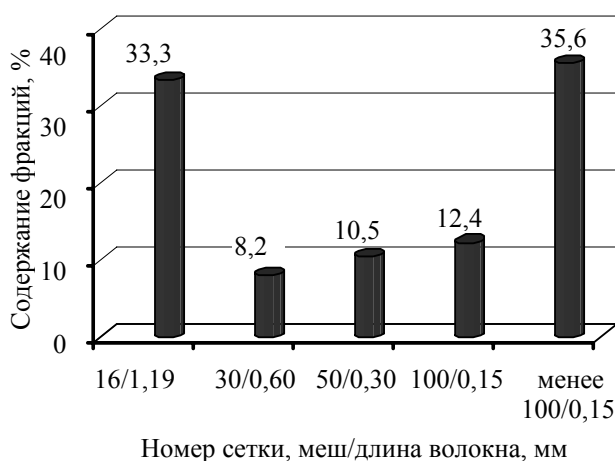


Рис. 1. Фракционный состав термомеханической массы

Невысокая скорость обезвоживания массы может быть одной из причин повышенной влажности и, обусловленной ей, низкой прочности бумажного полотна, не позволяющей достигнуть требуемой скорости бумагоделательной машины (БДМ) [2]. Малая степень удержания волокна в структуре бумаги приводит к накоплению в оборотной воде мелочи,

которая, обладая высокой удельной поверхностью, способна адсорбировать катионные средства удержания и, таким образом, снижать эффективность их действия в целом. Это вызывает необходимость повышения их расхода и плохо отражается на экологичности производства в целом, требуя больших затрат на очистку стоков. Невысокая прочность газетной бумаги может стать возможной причиной снижения ее конкурентоспособности по сравнению с импортными аналогами.

Рассмотренные выше проблемы на практике с той или иной степенью успешности решаются за счет применения вспомогательных веществ – коагулянтов, флокулянтов, так называемых микрочастиц (бентонит), упрочняющих добавок и др.

Одной из наиболее привлекательных полифункциональных добавок в настоящее время является катионный крахмал, который позволяет одновременно улучшить обезвоживание бумажной массы, повысить степень удержания волокна и упрочнить бумагу. Однако литературные сведения свидетельствуют о том, что предсказать заранее эффективность использования катионного крахмала в той или иной композиции бумажного производства не представляется возможным. Это обусловлено многочисленностью влияющих факторов, к которым относят вид бумажной массы, степень замещения и молекулярную массу катионного крахмала, вид и порядок дозирования вспомогательных химикатов и пр.

Основная часть. Целью настоящей работы являлось исследование особенностей использования катионного крахмала в композиции газетной бумаги.

При проведении эксперимента были использованы катионные крахмалы с технической характеристикой, представленной в табл. 1.

Таблица 1
Техническая характеристика исследуемых катионных крахмалов

Наименование показателей	Вид катионного крахмала		
	Hi-Cat C 323 A	Amylofax PW	Amylofax HS
Степень замещения	0,035	0,035	0,047
Среднемассовая молекулярная масса, г/моль	0,620 · 10 ⁶	1,090 · 10 ⁶	

В табл. 1 «жирным» начертанием выделен катионный крахмал марки «Hi-Cat C 323 A», который используется в промышленном произ-

водстве газетной бумаги с расходом 5–6 кг/т бумаги. Для того чтобы оценить влияние молекулярной массы катионного крахмала, использован крахмал марки «Amylofax PW» с одинаковой степенью замещения (0,035), но с приблизительно в 2 раза большей молекулярной массой – 1,090 · 10⁶ г/моль. Для оценки влияния степени замещения катионного крахмала использованы крахмалы марки «Amylofax PW» и «Amylofax HS» с одинаковой молекулярной массой (1,090 · 10⁶ г/моль) и различной степенью замещения – 0,035 и 0,047.

При исследовании влияния катионных крахмалов на скорость обезвоживания бумажной массы использована методика определения времени истечения 700 см³ фильтрата массы при ее обезвоживании на аппарате СР-2 (типа Шоппер-Риглера) с закрытым центральным отверстием [3].

На рис. 2 представлены результаты исследований влияния вида катионного крахмала на время обезвоживания бумажной массы без использования в ее композиции каких-либо вспомогательных химических веществ.

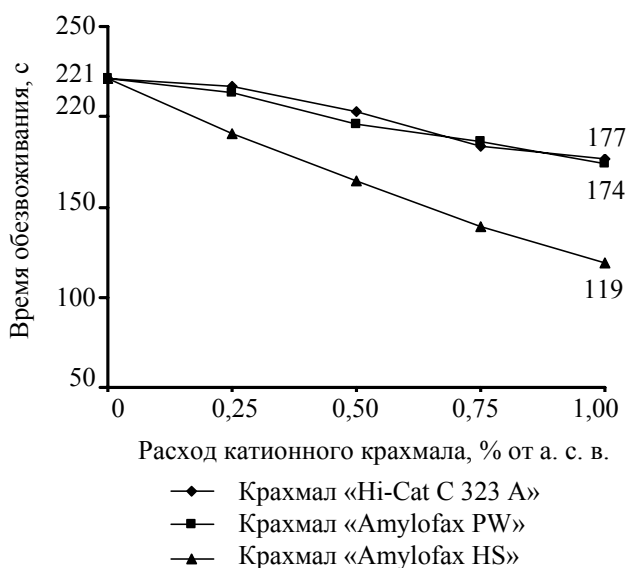


Рис. 2. Влияние катионных крахмалов на время обезвоживания бумажной массы без химических вспомогательных веществ

Из рис. 2 видно, что при увеличении расхода крахмалов от 0 до 1,00 % от а. с. в. наибольшее влияние на скорость обезвоживания бумажной массы оказывает степень замещения катионного крахмала, а не его молекулярная масса. Так, бумажная масса с катионными крахмалами с одинаковой степенью замещения имеет практически равное время обезвоживания – 174 и 177 с, тогда как крахмал с более высокой степенью замещения (0,047) сокращает время обезвоживания практически вдвое. Это можно объяснить тем, что при более

высокой степени замещения крахмала его катионные свойства становятся более выраженными, благодаря чему он формирует более плотные флокулы из отрицательно заряженных волокон термомеханической массы. Более плотные флокулы содержат меньше внутренней жидкости и сообщают, тем самым, волокнистой массе лучшее обезвоживание.

На рис. 3 представлено влияние катионного крахмала на время обезвоживания бумажной массы, содержащей весь комплекс химикатов, используемых в композиции газетной бумаги. При этом по оси абсцисс отмечен вид этих химических добавок, которые были последовательно введены в волокнистую массу (ВМ): сульфат алюминия (СА), расход 0,5% от а. с. в.; катионный крахмал (КК), расход 0,75% от а. с. в.; полиакриламид (ПАА), расход 0,035% от а. с. в.; бентонит (Б), расход 0,2% от а. с. в.

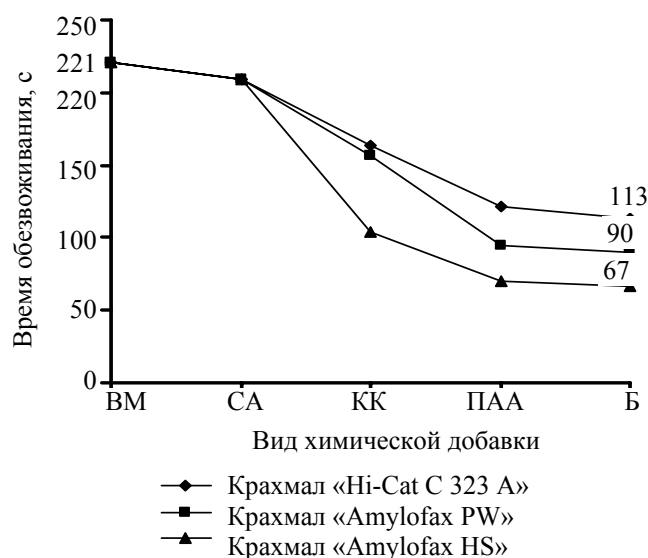


Рис. 3. Влияние катионных крахмалов на время обезвоживания бумажной массы с применением химических добавок

Из представленных данных видно, что увеличение молекулярной массы крахмала с $0,620 \cdot 10^6$ до $1,090 \cdot 10^6$ г/моль при одинаковой степени замещения (крахмалы «Hi-Cat C 323 A» и «Amylofax PW») приводит к сокращению времени обезвоживания с 113 до 90 с, то есть на 23 с, а увеличение степени замещения при постоянной молекулярной массе с 0,035 до 0,047 (крахмалы «Amylofax PW» и «Amylofax HS») вызывает уменьшение времени обезвоживания с 90 до 67 с, то есть также на 23 с. Следовательно, обе характеристики катионного крахмала — молекулярная масса и степень замещения — вносят равноценный вклад в улучшение обезвоживания бумажной массы. Поэтому наиболее эффективным является катионный крахмал с высокими

значениями молекулярной массы и степени замещения. Его применение привело к сокращению времени обезвоживания бумажной массы с 113 до 67 с, то есть на 40% по сравнению с используемым катионным крахмалом марки «Hi-Cat C 323 A». На основании этого можно предположить, что катионный крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047 позволит увеличить скорость обезвоживания бумажной массы при изготовлении газетной бумаги в среднем на 40%.

Катионные крахмалы наряду с обезвоживающими свойствами проявляют упрочняющее действие на бумагу. На рис. 4 представлено влияние вида катионного крахмала на разрывную длину газетной бумаги без предварительного введения в нее коагулянта (сульфата алюминия).

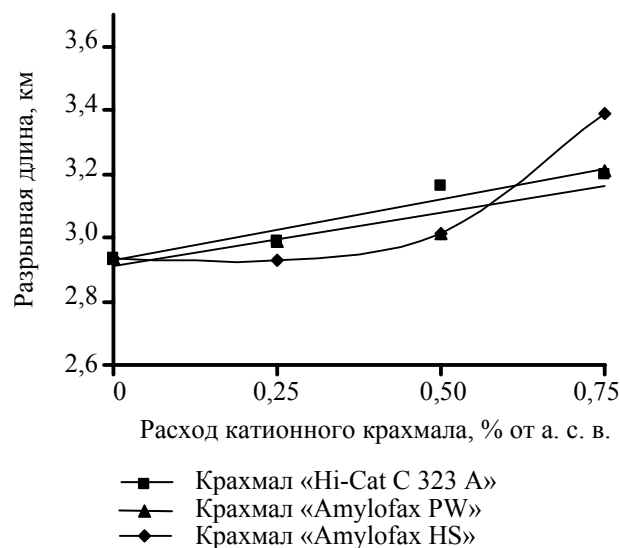


Рис. 4. Влияние вида катионного крахмала на разрывную длину газетной бумаги

Как видно из рис. 4, с повышением расхода катионного крахмала от 0 до 0,75% от а. с. в. наблюдается увеличение показателя разрывной длины бумаги с 2,95 до 3,2–3,4 км (на 10–15%). В то же время, эффективность катионных крахмалов может быть существенно повышена за счет выбора последовательности их дозирования в бумажную массу, а именно, катионные крахмалы рекомендуется вводить в бумажную массу после коагулянта. Данные, подтверждающие это при расходе катионного крахмала 0,50% от а. с. в. с предварительным введением коагулянта в бумажную массу, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, показатель разрывной длины бумаги, изготовленной с предлагаемым порядком введения катионного крахмала в бумажную массу, составляет 3,5 км, а без предварительного введения коагулянта он равен 3,0–3,1 км (рис. 4, расход крахмала 0,5% от а. с. в.), то есть на 15 % ниже. Следовательно, введение

в бумажную массу катионного крахмала с высокой молекулярной массой и высокой степенью замещения после дозирования в нее коагулянта позволило увеличить прочность газетной бумаги на 15%.

Таблица 2

Физико-механические показатели бумаги

Наименование показателей	Вид катионного крахмала		
	Hi-Cat C 323 A	Amylo-fax PW	Amylo-fax HS
Разрывная длина, км	3,44	3,41	3,50
Поглощение энергии при разрыве, Дж/м ²	12,59	12,03	14,26

Заключение. На основании результатов проведенных исследований для опытно-промышленной апробации в технологии газетной бумаги

рекомендуется: катионный крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047; введение катионного крахмала в бумажную массу после дозирования в нее коагулянта.

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002–2006. – Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2: Производство полуфабрикатов / С. Пузырев [и др.]. – 2005. – 316 с.
2. Осипов, П. В. Повышение скорости машин: анализ и создание условий для эффективного функционирования / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 5. – С. 56–58.
3. Взаимодействие катионного крахмала с бумажной массой / В. И. Крупин [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2005. – № 4. – С. 62.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.2.024.74.044:547.458.61

В. В. Горжанов, аспирант (БГТУ); Е. В. Дубоделова, ст. преподаватель (БГТУ);
И. А. Хмызов, доцент (БГТУ); А. В. Белик, студентка (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ

Работа посвящена исследованию свойств составов для поверхностной проклейки, содержащих в качестве сшивающего агента полиаминполиамидную смолу, модифицированную эпихлоргидрином. Установлено, что происходит интенсивное взаимодействие смолы и поливинилового спирта, что позволяет использовать указанный состав для поверхностной проклейки в технологии бумаги для печати. При этом сшивающее действие минимально при температурах нанесения состава – от 40 до 60°C и в этом интервале температур не оказывает существенного влияния на его вязкость. Основное взаимодействие происходит в процессе сушки бумаги при температуре 100°C и выше, в результате чего образуются простые эфирные связи, улучшающие свойства поверхности бумаги в среднем на 25% и повышающие ее механическую прочность до 15%.

Work is dedicated to study characteristic composition for surface sizing, containing quality suturing agent polyaminopolyamide resin, modified epichlorhydrine. It is installed that occurs the intensive interaction of the resin and polyvinyl alcohol that allows to use indicated composition in technologies of the paper for printing. Herewith suturing action minimum under temperature range of the fixing of the composition – from 40 before 60°C and in this interval of the temperature practically does not influence on its viscosity. The main interaction occurs in process of the drying the paper at the temperature 100°C and above with the result that they are formed simple ethereal relationship, perfecting characteristic to surfaces of the paper on 25% at the average and raising its mechanical toughness before 15%.

Введение. Для современных высокоскоростных печатных машин требуется бумага повышенного качества. К основным недостаткам бумаги полиграфисты относят ее пылимость и выщипывание волокон. Они повышают количество вынужденных остановок печатной машины, вызывают неудовлетворительную воспроизводимость мелких элементов и тонких штриховых рисунков, большую линейную деформацию бумаги. Все это увеличивает количество брака при печати многокрасочных изображений.

Поскольку все эти недостатки связаны со свойствами поверхности бумаги, то для их устранения нами были разработаны комбинированные составы для поверхностной проклейки. Комбинирование обусловлено стремлением придать бумаге комплекс свойств, обеспечивающий ей высокие эксплуатационные характеристики.

Использование поверхностной проклейки бумаги для печати позволяет обеспечить прочность ее поверхности к выщипыванию, устранение пыления, повышение восприимчивости к краскам, придание прочности бумаге и определенного гидрофильно-гидрофобного баланса [1]. Поэтому целью работы являлось повышение показателей качества бумаги путем ее поверхностной проклейки и объяснение полученных результатов современными физико-химическими методами.

Основная часть. Для обеспечения прочностных и поверхностных характеристик бумаги нами был использован состав для поверхностной проклейки бумаги на основе крахмала и поливинилового спирта (ПВС). ПВС образует не-

прерывные прозрачные и гибкие бактериостойкие пленки с высоким сопротивлением разрыву, масло-, жиро- и газонепроницаемые [2]. ПВС улучшает гладкость, эластичность и печатные свойства бумаги. При этом использовали низкомолекулярный крахмал, обладающий постоянством значений вязкости в диапазоне концентраций от 3 до 10%. Для этого применяли окисленный либо ферментированный крахмалы. Поливиниловый спирт использовали со степенью омыления более 96–98%. При нанесении такого состава на бумагу, по нашему мнению, низкомолекулярный крахмал проникает в толщу бумаги, обеспечивая ей прирост прочностных характеристик, а более высокомолекулярный поливиниловый спирт накапливается в приповерхностном слое и на поверхности бумаги, придавая ей улучшенные печатные свойства.

Однако использование ПВС не обеспечивает требуемых барьерных свойств бумаге по отношению к воде из-за наличия большого количества гидроксильных групп. Известно, что в целях снижения водорастворимости покрытия из ПВС используют сшивающие агенты [3, 4]. Следует отметить, что их использование сопряжено с рядом трудностей: это в первую очередь повышение вязкости состава за счет образования трехмерной структуры, а во вторую – потеря связующих и пленкообразующих свойств. Снижения водорастворимости добиваются дополнительной обработкой бумаги с поверхностной проклейкой раствором сшивающего агента либо подбором веществ, взаимодействие которых с поливиниловым спиртом практически незаметно при

температуре нанесения состава 50–60°C. Это обусловлено тем, что основное взаимодействие компонентов проклеивающего состава должно происходить при температуре сушки бумаги выше 80°C. Использование таких веществ не получило широкого распространения, т. к. и их применение связано со значительным повышением стоимости готовой продукции [5].

В качестве сшивающего агента нами было предложено использовать полиаминамидную смолу, модифицированную эпихлоргидрином, торговой марки Melapret PAE/A, изготовленную в соответствии с Директивами ЕС 2001/58/ЕС (ПААС). Это было обусловлено тем, что в ее составе содержатся группы, способные образовывать связи с гидроксильными группами ПВС и крахмала. Свойства образцов бумаги, обработанных комбинированными составами, представлены в таблице.

Смола Melapret PAE/A была добавлена в состав в качестве сшивающего агента в количестве 5% от а. с. ПВС, с использованием которого была изготовлена бумага для печати. В качестве контрольных были изготовлены образцы бумаги массой 80 г/м², обработанные с поверхности составом без сшивающего агента.

Свойства образцов бумаги

Показатели качества бумаги	Вещество, наносимое на бумагу при поверхностной проклейке	
	Крахмал + ПВС	Крахмал + ПВС + сшивающий агент
Привес, г/м ²	3,2	3,3
Разрывная длина, км	5,4	6,2
Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб 30), г/м ²	30	18
Гладкость, с	20	30
Скорость выщипывания, м/с	1,12	1,48
Красковосприятие (ΔD), Б	0,61	0,63

В результате использования сшивающего агента улучшаются показатели, характеризующие поверхность бумаги в среднем на 25%, повышается механическая прочность бумаги на разрыв до 15% и происходит снижение гидрофильности на 40%.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что при добавлении к проклеивающему составу полиаминамидной смолы, модифицированной эпихлоргидрином, происходит ее взаимодействие с компонентами состава, что и приводит к изменению свойств бумаги.

Для выяснения процессов, происходящих при применении такого состава, нами были использованы методы комплексного термического анализа, ротационной вискозиметрии и ИК-спектроскопии.

Возможные направления взаимодействия компонентов состава изучали при помощи метода ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены спектрограммы поливинилового спирта, смолы, крахмала и продуктов взаимодействия смолы с крахмалом и поливиниловым спиртом. На спектрограммах для удобства выявления изменений разместили по 3 ИК-спектра: спектр изменяемого компонента состава, спектр ПААС и суммарный спектр проклеивающей композиции.

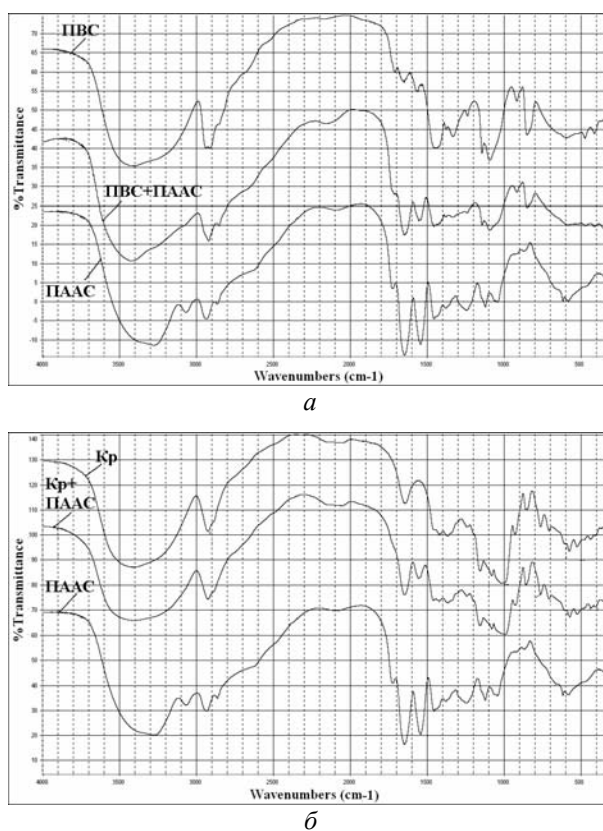


Рис. 1. ИК-спектры:

а – поливинилового спирта, полиаминамидной смолы и продукта их взаимодействия;

б – ферментированного крахмала, полиаминполиамидной смолы и продукта их взаимодействия

Анализ спектрограмм с ПВС показал, что на суммарном спектре изменилась интенсивность полос в областях: 410, 480, 850–870, 920, 1100, 1330, 1380, 1560, 1650, 2160, 2920, 3420. Эти изменения можно объяснить взаимодействием ПВС и ПААС с образованием простой эфирной связи между гидроксильной группой ПВС и первичным атомом углерода ПААС, на что ука-

зывает снижение количества гидроксильных групп в областях 410, 480, 1330, 1380 см^{-1} [6].

О сближении молекул ПВС и ПААС в результате их взаимодействия свидетельствует возникновение пространственных затруднений в областях 850–870, 920, 1560, 1650 см^{-1} и возникновение дополнительных водородных связей в области 3421 см^{-1} (характеристическая область) [7].

В области 2920 см^{-1} наблюдается уменьшение количества групп СНОН в молекуле ПВС за счет взаимодействия с ПААС, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности в данной области.

Анализ спектрограмм ферментированного крахмала, полиаминамидной смолы и продуктов их взаимодействия показал, что на суммарном спектре изменилась интенсивность полос в областях 400 и 1558 см^{-1} , что свидетельствует об образовании водородных и простых эфирных связей.

Суммируя полученные данные, можно заключить, что в результате взаимодействия происходит образование простой эфирной связи и возникновение дополнительных водородных связей между молекулами гидроксилсо-

держащих полимеров и ПААС. Значимые изменения наблюдаются на спектрах при использовании ПВС: в характеристической области ($> 3000 \text{ см}^{-1}$), в пальчиковой ($< 500 \text{ см}^{-1}$) и в нехарактеристических областях. С крахмалом также образуется простая эфирная связь, но интенсивность взаимодействия полимеров в данном случае крайне мала.

Для подтверждения изменений, возникающих при взаимодействии, применяли также метод комплексного термического анализа с использованием дериватографа ТГ-4000. Этот метод включает термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализы. Кривые ДТГ характеризуют тепловые эффекты, возникающие в образцах при нагреве, а кривые ТГ – потерю массы образцами проклеивающей массы под действием температуры. Навеска проклеивающей массы составляла 10 мг, скорость нагревания 5°С/мин, ДТГ- и ТГ-кривые записывали в интервале температур 20–500°С. Анализ составов проводился в открытом тигле. ДТГ- и ТГ-кривые образцов составов приведены на рис. 2.

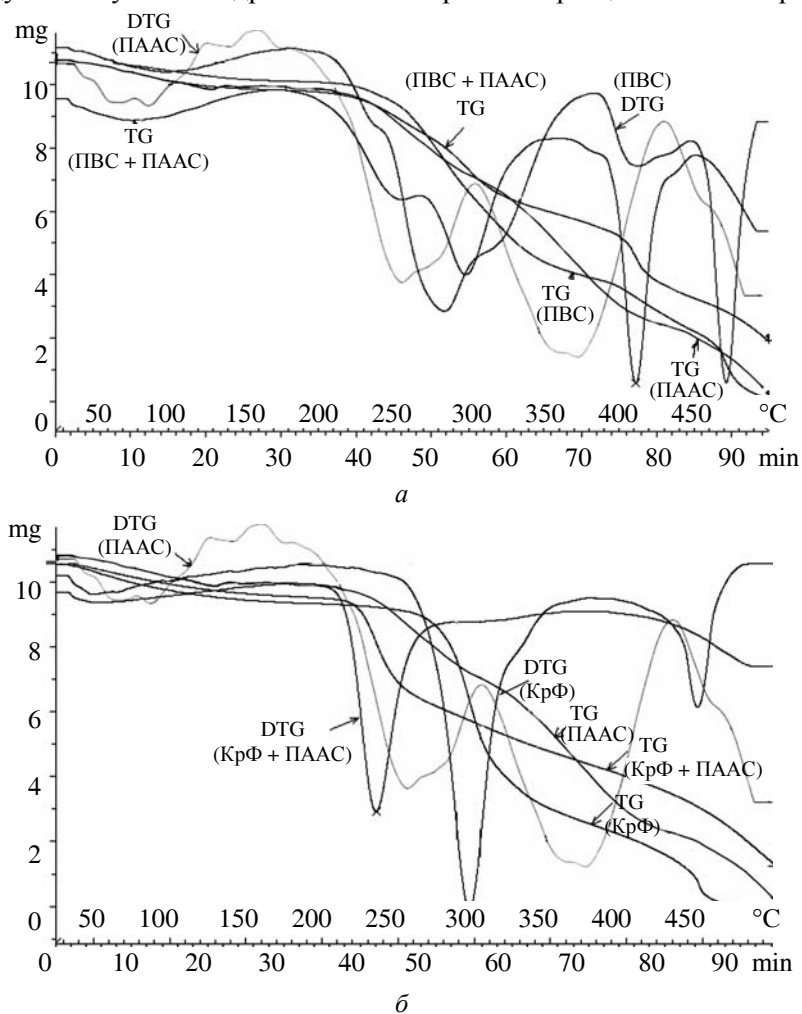


Рис. 2. ТГ- и ДТГ-кривые:

а – ПВС, ПААС и их композиции; б – ферментированного крахмала, ПААС и их композиции

Анализ ТГ-кривых (ТГ), показал, что в процессе динамического нагрева образцов проклеивающей массы в открытом тигле возникает ряд тепловых эффектов. Более информативными являются дифференциально-термогравиметрические кривые (ДТГ), т. к. на них четко прослеживаются пики и соответствующие им интервалы температур.

Для всех образцов первый максимум находится в интервале температур до 100°C. Он сравнительно незначительный и обусловлен испарением адсорбционной воды в образцах.

При сравнении ДТГ-кривых ПВС и состава, включающего ПВС и ПААС, видно, что на кривой состава пик начала плавления сдвинут с 230°C на 250°C, а пик дегидратации – с 285 на 300°C. Увеличение температур плавления и дегидратации свидетельствует о взаимодействии компонентов состава с образованием новых связей, которые затрудняют деструкцию полимера при более низких температурах [8].

При анализе кривых ТГ и ДТГ крахмала и состава можно заключить, что взаимодействие крахмала и смолы происходит в незначительной степени.

Таким образом, взаимодействие ПААС происходит с поливиниловым спиртом с образованием простых эфирных связей и практически не происходит с крахмалом. Такая избирательность ПААС позволяет целена-

правленно влиять на водорастворимость поверхности бумаги, где преимущественно и накапливается ПВС при поверхностной проклейке. Полученные данные также дали нам возможность предположить направление реакции взаимодействия смолы с поливиниловым спиртом и крахмалом.

Возможное направление реакции взаимодействия смолы с поливиниловым спиртом приведено на рис. 3.

Сшивающее действие смолы на поливиниловый спирт должно приводить к увеличению вязкости последнего. Этот процесс является нежелательным, т. к. может привести к ухудшению реологических характеристик вплоть до потери текучести поливинилового спирта. Поэтому дополнительно были проведены исследования по влиянию сшивающего агента на вязкость поливинилового спирта. Определяли зависимость динамической вязкости от расхода сшивающего агента. Концентрация ПВС составляла 5%. Вязкость определяли при помощи ротационного вискозиметра Реотест-2. Условия деформирования жидкости в ротационном вискозиметре аналогичны условиям нанесения полимерных покрытий на бумагу с помощью валиковых систем, к которым относится и клееильный пресс. Зависимость динамической вязкости от расхода сшивающего агента приведена на рис. 4.

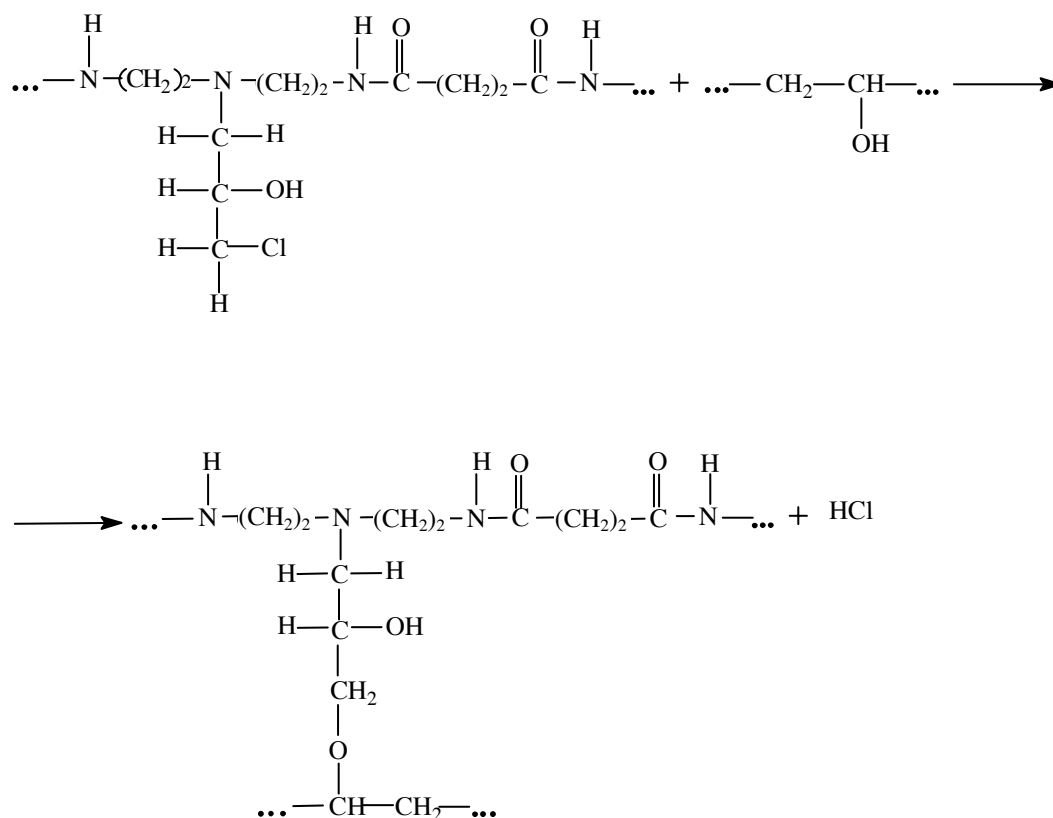


Рис. 3. Взаимодействие смолы с поливиниловым спиртом

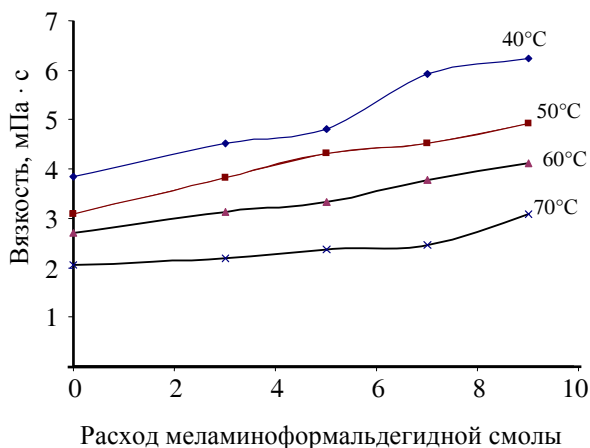


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от расхода сшивающего агента

Как видно из рис. 4, повышение температуры от 40 до 70°C ведет к падению вязкости от 4 до 2 мПа·с. При фиксированной температуре вязкость увеличивается, причем с увеличением температуры вязкость повышается менее интенсивно. Это говорит о том, что взаимодействие ПААС с ПВС происходит уже при температуре 40°C и с повышением температуры интенсивность взаимодействия увеличивается. Из рисунка также видно, что на показатель «вязкость» составов оказывает влияние два противоположно направленных процесса: с одной стороны, увеличение расхода ПААС ведет к увеличению количества связей между молекулами ПВС и ПААС и вязкость увеличивается; с другой стороны, с повышением температуры вязкость раствора высокомолекулярного полимера снижается. При этом чем больше образуется связей между молекулами ПВС, тем больше падает вязкость состава при увеличении температуры.

Состав используют в основном при температурах 50–60°C, при которых не наблюдается значительного повышения вязкости состава. Кроме того, поливиниловый спирт используется совместно с крахмалом (до 40% ПВС) и изменение вязкости самого состава практически не наблюдается.

Заключение. Исследование состава, содержащего в качестве сшивающего агента по-

лиаминамидную смолу, модифицированную эпихлоргидрином, показало, что она в большей степени взаимодействует с поливиниловым спиртом, чем с крахмалом, что подтверждается повышением температуры плавления состава, содержащего ПВС, с 230 до 250°C. При этом сшивающее действие минимально при температурах нанесения состава в диапазоне 40–70°C и практически не оказывает влияние на его вязкость. Основное взаимодействие происходит в процессе сушки бумаги с образованием простых эфирных связей, в результате чего улучшаются свойства бумаги. Впитываемость образцов бумаги снижается на 40%, гладкость повышается на 50%, а также происходит повышение их механической прочности в среднем на 15%.

Литература

1. Махотина, Л. Г. Современные тенденции поверхностной проклейки бумаги для офисной техники / Л. Г. Махотина, Н. Я. Расказова, Э. Л. Аким // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – №№ 7–8. – С. 22–25.
2. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / ред. кол.: В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – 1974. – 1032 с.
3. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1998. – 440 с.
4. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-ть, 1970. – 695 с.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / под общ. ред. П. С. Осипова. – СПб.: Политехника, 2005. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. И. Комаров [и др.]. – 423 с.
6. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
7. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
8. Уэндланд, У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М.: Мир, 1978. – 357 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.222:676.024.73

А. А. Пенкин, ассистент (БГТУ); О. А. Новосельская, ассистент (БГТУ);
 А. А. Князев, студент (БГТУ); Т. А. Снопкова, науч. сотрудник (БГТУ);
 Т. В. Соловьева, профессор (БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ГАЗЕТНОЙ БУМАГИ

Исследовано влияние вида и расхода наполнителя на степень их удержания в газетной бумаге, ее оптические и физико-механические показатели. В экспериментальных исследованиях использованы два вида наиболее широко распространенных наполнителей – каолин и мел. Установлено, что степень удержания мела и каолина в композиции газетной бумаги составляет в среднем 60–65%. Применение наполнителей с расходом до 15% от а. с. в. привело к повышению белизны бумаги с 54 до 58–60%. Использование мела и катионного крахмала, вводимого в бумажную массу после коагулянта, позволило повысить белизну газетной бумаги на 4% и заменить до 8% волокна без ухудшения ее механической прочности.

На основании результатов проведенных исследований для опытно-промышленной апробации в технологии газетной бумаги рекомендуется проводить наполнение бумажной массы в нейтральной среде карбонатным наполнителем в виде мела (расход до 15 % от а. с. в.) и в качестве вспомогательной добавки использовать катионный крахмал (расход 0,75% от а. с. в.) с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047, дозируя его в бумажную массу после введения полиоксихлорида алюминия (расход 0,5% от а. с. в.).

Kind and consumption influence of fillers for its retention in a newsprint paper, optical and dry-strength of a newsprint paper is investigated. In experimental researches following kinds of the most widespread fillers are used: clay and ground calcium carbonate filler (chalk). It is found, that retention of a chalk and clay in composition of newsprint paper averages 60–65%. Use of a chalk and cationic starch entered into paper furnish after coagulant, has allowed to increase a newsprint whiteness on 4% and to replace to 8% of a fiber without deterioration of its mechanical durability.

On the basis of results of the present researches for trial approbation in technology of a newsprint paper it is recommended: filling of a newsprint paper with a chalk; consumption of filler up to 15%; as the dry-strength additive to use cationic starch with molecular weight $1,090 \cdot 10^6$ g/mol and degree of substitution 0,047 with the consumption of 0,75% from a fiber; introduction of cationic starch in paper furnish after dispensing in it coagulant.

Введение. Газетная бумага в настоящее время относится к наиболее массовым печатным видам бумаги. На ее долю приходится более 70% мирового объема выпускаемой бумаги для печати. В абсолютном выражении это составляет около 35 млн. т бумаги в год [1].

Производство печатных видов бумаги неразрывно связано с применением наполнителей, которые в значительной степени повышают их печатные свойства – белизну, непрозрачность, красковосприимчивость и др. Кроме того, наполнители позволяют снизить содержание в композиции бумаги дорогостоящих волокнистых полуфабрикатов [2, 3]. Все свойственные наполнителям положительные аспекты могут иметь место и в производстве газетной бумаги. Это определило направление настоящей работы, целью которой являлось исследование эффективности применения наполнителей в технологии газетной бумаги.

Основная часть. В качестве наполнителей для газетной бумаги были приняты два вида наиболее широко распространенных наполнителей – каолин и мел. Каолин используется при производстве бумаги в кислой среде, мел – в нейтральной и слабощелочной. При изготов-

лении газетной бумаги в кислой среде с применением каолина в качестве традиционного коагулянта использован сульфат алюминия с расходом 1,0% от а. с. в. При изготовлении бумаги в нейтральной среде с мелом в качестве коагулянта использован полиоксихлорид алюминия с расходом 0,5% от а. с. в. Применение этого коагулянта обусловлено тем, что он в меньшей степени снижает pH бумажной массы и не вызывает тем самым разложение карбоната кальция. Так, pH волокнистой массы, содержащей только сульфат алюминия, составил 6,3, а содержащей полиоксихлорид алюминия – 6,9.

Оба наполнителя, как свидетельствует их техническая характеристика, представленная в табл. 1, обладают близкими оптическими свойствами и гранулометрическим составом.

Известно, что применение наполнителей в технологии бумаги приводит к уменьшению показателей механической прочности бумаги [4]. Одной из наиболее распространенных в настоящее время полифункциональных добавок, позволяющих повысить прочность бумаги, является катионный крахмал [5, 6], который также используется в композиции газетной бумаги.

Таблица 1
Техническая характеристика наполнителей

Наименование показателя	Вид наполнителя	
	Каолин (КН-83)	Мел (МТД-2)
Белизна, %	83 ± 1	80 ± 1
Содержание частиц размером менее, %:		
– 10 мкм	91,7	94,8
– 5 мкм	81,5	78,4
– 2 мкм	68,2	46,8

В настоящей работе взамен одного из применяемых в промышленном производстве газетной бумаги крахмалов (крахмал марки «Hi-Cat C 323 А» с молекулярной массой $0,620 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,035) использован катионный крахмал марки «Amylofax HS» с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047, показавший наилучшее упрочняющее и обезвоживающее действие в композиции бумажной массы из 100%-ного термомеханического волокна. Расход крахмала, ввиду использования в композиции газетной бумаги наполнителей, способных вызвать уменьшение ее прочности, составил несколько большее значение (0,75% от а. с. в.) по сравнению с расходом, применяемым в производстве газетной бумаги без ее наполнения (0,5–0,6% от а. с. в.).

Катионный крахмал при изготовлении газетной бумаги вводили в волокнистую массу после дозирования в нее коагулянта. Такая особенность применения катионного крахмала, согласно нашим исследованиям, позволяет повысить его упрочняющее действие на 15% по сравнению с обратным порядком его применения.

На рис. 1 показано влияние расхода наполнителей на их содержание в газетной бумаге.

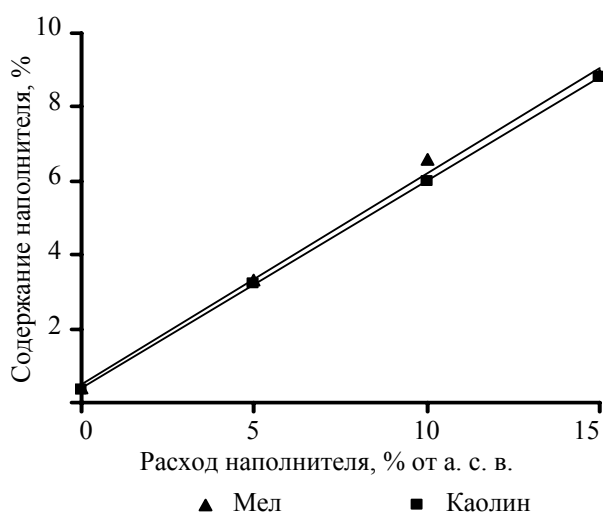


Рис. 1. Влияние расхода наполнителей на их содержание в газетной бумаге

Из рис. 1 видно, что мел и каолин при расходах до 15 % от а. с. в. обеспечивают практически равное содержание наполнителя. Это, по-видимому, связано с их близкими значениями степени удержания в композиции газетной бумаги, представленными в табл. 2.

Таблица 2
Влияние расхода наполнителей на степень их удержания в газетной бумаге

Вид наполнителя	Степень удержания наполнителя при его расходе (% от а. с. в.), %		
	5	10	15
Мел	66,6	65,6	59,0
Каолин	64,8	59,8	58,7

Так, степень удержания мела и каолина, согласно данным табл. 1, составляет в среднем 60–65%. При этом оба исследуемых наполнителя в бумажной массе на основе волокна, получаемого термомеханическим способом, проявляют хорошо известную для других волокнистых полуфабрикатов тенденцию к уменьшению степени их удержания с повышением расхода. Близкие значения степени удержания обоих наполнителей могут быть объяснены близостью их гранулометрических составов (табл. 1).

На рис. 2 представлено влияние содержания наполнителей в газетной бумаге на ее белизну.

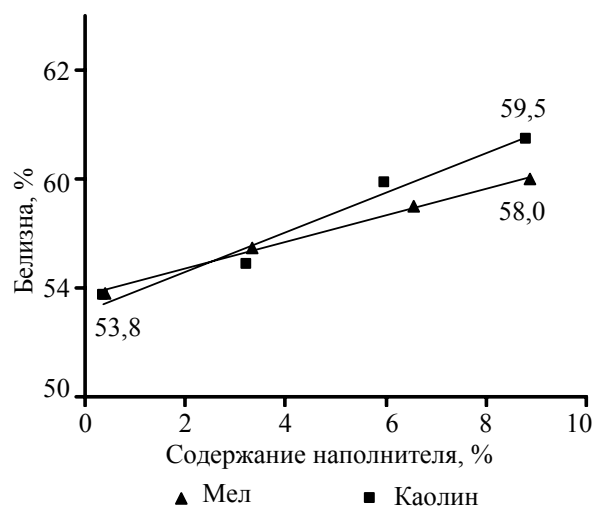


Рис. 2. Влияние содержания наполнителей в газетной бумаге на ее белизну

Из рис. 2 видно, что повышение содержания наполнителей в газетной бумаге до 9% привело к увеличению ее белизны с 53,8% до 58,0–59,5%. При этом белизна бумаги в случае каолина при его содержании около 9% выше по сравнению с мелом на 1,5%. Это можно объяснить как более высокой белизной каолина (табл. 1), так и пластичной формой его частиц, которая, как

известно, способствует более интенсивному повышению белизны бумаги.

Тем не менее применение карбонатного наполнителя – мела, обладающего буферными свойствами, может оказать не менее важное действие на оптические свойства газетной бумаги из термомеханической массы, а именно, повысить стабильность ее белизны.

На рис. 3 представлено влияние содержания наполнителей в газетной бумаге на ее непрозрачность.

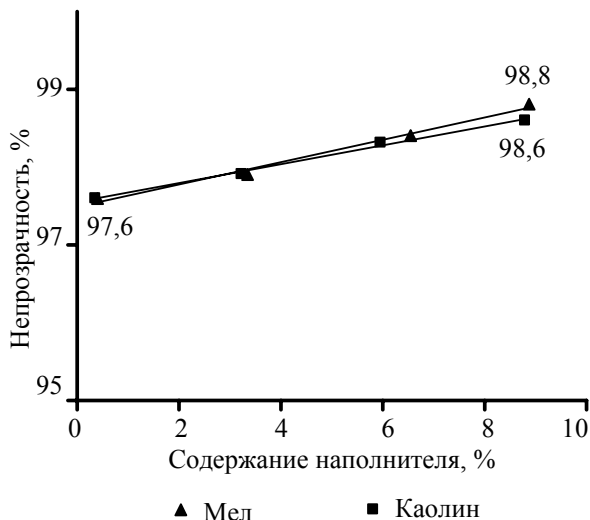


Рис. 3. Влияние содержания наполнителей в газетной бумаге на ее непрозрачность

Из рис. 3 видно, что эффективность применения наполнителей для улучшения непрозрачности газетной бумаги менее выражена по сравнению с их использованием для повышения белизны. Прирост непрозрачности газетной бумаги, как видно из представленных данных, составил около 1%. Это можно объяснить высокой исходной непрозрачностью газетной бумаги, обусловленной большим содержанием в термомеханической массе коротких (длиной менее 0,15 мм) волокон, обладающих хорошим светорассеянием. Так, используемая термомеханическая масса из древесины ели при степени помола в 70°ШР содержит до 36% волокон длиной менее 0,15 мм.

Наряду с положительным действием наполнителей на оптические свойства газетной бумаги (рис. 2 и 3), как мел, так и каолин могут вызывать нежелательное уменьшение ее механической прочности [7]. На рис. 4 представлено влияние содержания наполнителей в газетной бумаге на ее разрывную длину. При этом горизонтальная пунктирная линия отражает уровень показателя разрывной длины бумаги (3,5 км), изготовленной с применением крахмала марки «Hi-Cat C 323 A» с расходом 0,5 % от а. с. в.,

вводимого в бумажную массу перед дозированием в нее сульфата алюминия – контрольный вариант.

Из рис. 4 видно, что разрывная длина газетной бумаги выше при ее изготовлении в нейтральной среде с применением мела (рН = 7,3), чем в слабокислой с использованием каолина (рН = 6,4). Более того, с увеличением расхода мела наблюдается менее интенсивное уменьшение разрывной длины бумаги. Все это делает мел предпочтительным наполнителем для использования в технологии газетной бумаги в присутствии катионного крахмала.

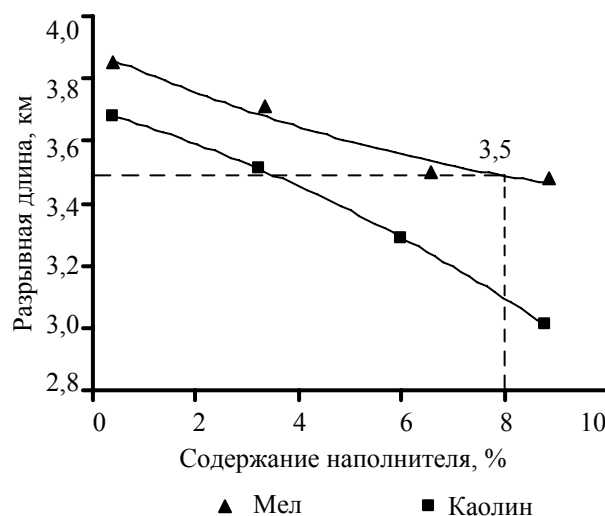


Рис. 4. Влияние содержания наполнителей в газетной бумаге на ее разрывную длину

Как видно из представленных графических зависимостей, контрольному значению разрывной длины газетной бумаги в 3,5 км соответствует содержание мела около 8%. Следовательно, такое количество термомеханического волокна может быть заменено без уменьшения разрывной длины газетной бумаги мелом.

Таким образом, использование в технологии газетной бумаги мела и катионного крахмала, вводимого в бумажную массу после коагулянта, позволило повысить белизну бумаги на 4% и заменить до 8% волокна без ухудшения ее механической прочности.

Закключение. На основании результатов проведенных исследований для опытно-промышленной апробации в технологии газетной бумаги рекомендуется проводить наполнение бумажной массы в нейтральной среде карбонатным наполнителем в виде мела (расход до 15% от а. с. в.) и в качестве вспомогательной добавки использовать катионный крахмал (расход 0,75% от а. с. в.) с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047, дозируя его в бумажную массу после введения полиоксихлорида алюминия (расход 0,5% от а. с. в.).

Литература

1. 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.
2. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – 3-е изд. – М.: Лесная пром-сть, 1986. – 680 с.
3. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002–2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. Комаров [и др.]. – 2005. – 423 с.
5. Опыт использования катионного крахмала при производстве бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 100% макулатуры / В. А. Стрекаловский [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2002. – №№ 7–8. – С. 22–25.
6. Влияние степени замещения катионного крахмала на прочность бумаги / А. А. Копыльцов [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 10. – С. 48–51.
7. Половинкин, В. Л. Минеральные наполнители и прочностные свойства бумаги / В. Л. Половинкин, С. В. Благодатских. – М: ВНИПИЭИлеспром, 1975. – 24 с. (Обзорная информация / Всес. науч.-иссл. и проектн. ин-т экономики, организ. управл. производст. и информ. лесн. цел.-бум. и деревообр. пром-сти).

Поступила 26.03.2010

УДК 676.15.014:676.2.017.4

А. О. Новиков, аспирант (БГТУ); В. И. Темрук, ген. директор
(ПУП «Бумажная фабрика» Гознака); Т. П. Шкирандо, ст. науч. сотрудник (БГТУ);
В. В. Горжанов, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА БУМАГИ НА ЕЕ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

Проведены исследования по использованию хлопковой целлюлозы в композиции бумаги, рассчитанной на длительный срок пользования, по результатам которых проведена промышленная выработка бумаги, содержащей в композиции хлопковую целлюлозу. Произведена оценка физико-механических показателей качества бумаги, ее устойчивости к старению. Установлено, что при старении в наибольшей степени снижается прочность на излом при многократных перегибах. При этом потеря механической прочности не превышает 20%, что характеризует полученные образцы бумаги как долговечные, причем устойчивость опытной бумаги к старению существенно выше, чем выработанной из традиционных волокнистых полуфабрикатов.

Researches on use of cotton cellulose in a composition of the paper calculated for long term of using by which results industrial development of the paper containing in a composition cotton cellulose is spent are conducted. The estimation of physicomachanical indicators of quality of a paper, stability of a paper to ageing is made. It is established that at ageing durability on a break to the greatest degree decreases at repeated excesses. Thus loss of mechanical durability does not exceed 20% that characterises the received samples of a paper as durable, also it is necessary to notice that stability of a paper to ageing essentially above, than at fibrous half-finished products applied to its manufacturing.

Введение. В композиции бумаги документной, рассчитанной на длительный срок пользования, как правило, применяется хлопковая целлюлоза. Размол такой целлюлозы имеет ряд особенностей, т. к. она по своим свойствам существенно отличается от целлюлозы из древесины хвойных и лиственных пород [1–6].

В литературных источниках практически отсутствует информация о влиянии содержания хлопковой целлюлозы на долговечность бумаги.

Основная часть. Целью работы было установление влияния содержания хлопковой целлюлозы на свойства бумаги документной и ее долговечность.

В исследованиях была использована хлопковая целлюлоза марки 150 Ферганского химического завода фурановых соединений и сульфатная бленная хвойная целлюлоза марки BOTNIA производства OY METSÄ-BOTNIA AB (Финляндия).

Для определения влияния параметров размола целлюлозы и композиционного состава бумаги на ее механические свойства и долговечность были изготовлены лабораторные образцы как из 100% хлопковой целлюлозы, так и с варьированием содержания хвойной целлюлозы в композиции. При составлении композиции осуществляли раздельный размол хлопковой целлюлозы при концентрации 3% в течение 30 мин и сульфатной бленной хвойной целлюлозы при концентрации 4% в течение 20 мин. Такие параметры размолки были определены ранее и обоснованы в работе [7].

Полученные образцы бумаги испытывали по следующим показателям: разрывная длина (ГОСТ 13525.1-79); прочность на излом при многократных перегибах (ГОСТ 13525.2); масса 1 м² бумаги (ГОСТ 13199-94).

Процесс естественного старения бумаги очень длительный, поэтому для определения ее склонности оказывать сопротивление этому процессу используют методы искусственного ускоренного старения. Наиболее распространенным является метод термического старения, т. к. температура – это легко воспроизводимый фактор ускорения химических процессов, происходящих во время старения.

Ускоренное старение образцов бумаги проводили в соответствии с ГОСТ 29331-92, часть 4 «Сухая тепловая обработка при температуре 120 или 150°C» по методу Б (термообработка испытываемых образцов бумаги в закрытом термостате при температуре 150°C в течение 24 ч).

Потерю механической прочности образцов бумаги документной определяли в соответствии с ГОСТ 13525.6 «Бумага и картон. Метод определения потери механической прочности при нагревании» по показателям: прочность на излом при многократных перегибах, разрывная длина, сопротивление разрыву, удлинение.

Потерю механической прочности бумаги вычисляли по формуле:

$$П = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} \cdot 100,$$

где P_0 – среднее арифметическое результатов определения показателя механической прочности образцов, не подвергнутых термообработке; P_1 – среднее арифметическое результатов определения показателя механической прочности образцов, подвергнутых термообработке.

Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 1.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, бумага, изготовленная из 100%-ной хлопковой целлюлозы, обладала низкой механической прочностью (2,78 км – разрывная длина и 190 д. п. – прочность на излом) по сравнению с бумагой, изготовленной из 100%-ной хвойной целлюлозы, – соответственно 8,87 и 1100.

В то же время бумага, изготовленная из хлопковой целлюлозы, обладает высокой устойчивостью к старению: потеря прочности составляет 32,6% по сравнению с бумагой, изготовленной из хвойной целлюлозы – 52,0%.

Увеличение в композиции хвойной целлюлозы до 80% позволило получить бумагу с механической прочностью, сопоставимой с механической прочностью бумаги из 100%-ной хвойной целлюлозы. Эта бумага обладала и высокой устойчивостью к старению – потеря механической прочности не превысила 39,6%.

Данные лабораторных исследований позволили рекомендовать для проведения на ПУП «Бумажная фабрика» Департамента государственных знаков Министерства финансов Республики Беларусь опытно-промышленных испытаний по использованию хлопковой целлюлозы ее содержание в композиции бумаги документной 20%.

Необходимо отметить, что применение хлопковой целлюлозы при производстве бумаги связано с рядом трудностей, обусловленных природными особенностями ее волокон. Волокна имеют большую длину, а также обладают стойкостью к фибриллированию, что требует как применения специальной гарнитуры для

размола такой целлюлозы, так и специфического режима размола. Поэтому при проведении опытно-промышленных испытаний отслеживали изменения, происходящие с хлопковой целлюлозой во время ее размола.

Размол в промышленных условиях хвойной и хлопковой целлюлозы проводили на отдельных технологических линиях. Сульфатную хвойную целлюлозу размалывали традиционно на потоке подготовки целлюлозы, оснащенном 4 последовательно расположенными дисковыми мельницами МД до 60°ШР и средневзвешенной длины волокна 45 дцг. Размол бленой хлопковой целлюлозы производили циркуляционно на специальном потоке, оснащенном 2 дисковыми мельницами D-20. В течение 20 мин на мельнице D-20 № 1 с установленной рубящей гарнитурой, затем в течение 50 мин на 2 мельницах одновременно; окончательная стадия размола – 10 мин на мельнице D-20 № 2 с установленной фибриллирующей гарнитурой. Изменения значений параметров хлопковой целлюлозы в процессе размола и их влияние на свойства получаемой бумаги приведены в табл. 2, 3.

Из табл. 2 видно, что хлопковая целлюлоза потребовала довольно длительного размола. При этом степень помола первоначально медленно возрастала на протяжении практически всех 70 мин размола, а потом, всего за 10 мин, этот показатель вырос с 36 до 50°ШР. Средневзвешенная длина волокна вообще не изменялась на протяжении 30 мин размола и составляла более 240 дцг даже при условии использования рубящей гарнитуры. В последующем она стала резко уменьшаться и к концу размола составила 49 дг. Полученные в производственных условиях данные подтвердили мнение, что для хлопковой целлюлозы характерно весьма специфичное поведение при размоле.

Составление композиционного состава бумаги по волокну осуществлялось после этого раздельного размола.

Таблица 1

Влияние композиционного состава и параметров размола целлюлозы на свойства бумаги

Содержание в композиции, %		Параметры размола			Свойства бумаги			
хлопковой целлюлозы	сульфатной бленой целлюлозы из хвойных пород	Концентрация, %	Степень помола, °ШР	Средневзвешенная длина волокна, дцг	Масса 1 м ² , г	Разрывная длина, км	Прочность на излом, ч. д. п.*	Потеря механической прочности после старения, %
100	–	3	54	66	80,9	2,78	190/128	32,6
50	50	4	56	48	74,3	4,58	400/212	47,0
20	80	4	56	48	80,4	7,09	1110/770	39,6
–	100	4	56	48	84,9	8,87	1100/528	52,0

*В числителе приведены показатели до старения бумаги; в знаменателе – после старения.

Таблица 2

Динамика процесса размола беленой хлопковой целлюлозы

Наименование параметра	Значение						
Время, мин	10	20	30	40	60	70	80
Нагрузка мельницы D-20 № 1	150	150	150	150	150	150	0
Нагрузка мельницы D-20 № 2	0	0	140	140	140	140	140
Степень помола, °ШР	9	10	15	20	28	36	50
Длина волокна, дцг	> 240	> 240	240	131	75	59	49

Таблица 3

Физико-механические показатели опытной бумаги документной

Наименование показателя	Значение показателей для образцов бумаги документной				Потеря прочности в результате старения бумаги, %	
	до старения	после старения	до старения	после старения		
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	85		75		85	75
Сопротивление разрыву, кН/м	77,8/39,2*	73,1/34,8	73,2/36,2	70,1/31,6	6,04/11,22	4,23/12,70
Разрывная длина, км	6,2/3,1	5,8/2,8	5,0/2,7	4,1/1,9	6,10/11,46	20,0/29,60
Удлинение, %	1,68/4,22	1,57/3,78	1,76/4,42	1,62/3,87	6,54/10,42	7,95/12,44
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	202/71	171/63	166/80	136/64	15,34/11,26	18,07/20,00
Массовая доля золы, %	8,4	—	9,1	—	—	

*В числителе представлены данные при испытании бумаги в машинном направлении; в знаменателе – в поперечном.

Из полученной композиции на БДМ-2 было изготовлено два вида бумаги с водяными знаками, отличающимися массой 1 м² – 85 г и 75 г.

Для испытаний образцы бумаги были отобраны в соответствии с требованиями ГОСТ 8041-2001 (ИСО 186-94) «Бумага и картон. Отбор проб для определения среднего качества».

Испытания бумаги с определением следующих показателей: масса бумаги площадью 1 м² (ГОСТ 13199-94), сопротивление разрыву и разрывная длина (ГОСТ 13525.1-79), прочность на излом при многократных перегибах (ГОСТ 13525.2), зольность (ГОСТ 7629-93). Для определения стойкости полученной бумаги к старению проводили тепловую обработку отобранных образцов при температуре 150°C, после чего подвергали их повторному испытанию. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, наибольшее снижение значений в результате старения произошло для показателя прочности на излом и составило 11–20%. Снижение механической прочности бумаги в большей степени отмечено в поперечном направлении, что отра-

жают практически все показатели за исключением показателя прочности на излом для бумаги массой 85 г/м².

Полученные данные лабораторных исследований и промышленных данных позволяют сделать вывод о положительном влиянии на долговечность бумаги содержания в ее композиции хлопковой целлюлозы без существенного снижения механической прочности.

Закключение. Результаты лабораторных исследований по использованию хлопковой целлюлозы в композиции бумаги позволили рекомендовать проведение промышленной выработки бумаги, содержащей в композиции по волокну хлопковую целлюлозу в количестве 20%, для повышения долговечности. Произведена оценка механической прочности полученной бумаги и устойчивости ее к старению.

При старении в наибольшей степени снижаются значения показателя прочности на излом при многократных перегибах. При этом потеря механической прочности не превысила 20%, что характеризует полученные образцы бумаги как долговечные, причем устойчивость бумаги к старению существенно выше, чем достигается с использо-

ванием волокнистых полуфабрикатов, традиционно применяемых для ее изготовления.

Литература

1. Бумага для бланков ценных бумаг и документов: СТБ 1153-99. – Введ. 01.10.1999. – Минск: Госстандарт, 1999. – 9 с.

2. Ценные бумаги и документы. Общие требования: СТБ 996-96. – Введ. 01.07.1997. – Минск: Госстандарт РБ, 1997. – 21 с.

3. Говязкин, И. О. Бумага для бланков ценных бумаг / И. О. Говязкин // Ценные бумаги, 2002. – № 5.

4. Ларионов, В. Г. Как защититься от подделки? / В. Г. Ларионов, М. Н. Скрыпникова //

Маркетинг в России и за рубежом, 2001. – № 3. – С. 12–16.

5. Шарифулин, М. Защита прежде всего / М. Шарифулин // PUBLISH. – 2000. – № 7. – С. 28–35.

6. Карпенко, В. П. Защита ценных бумаг / В. П. Карпенко // Полиграфия. – 2000. – № 1. – С. 57–59.

7. Разработать и внедрить технологию бумаги документной марок Д-2 и Д-3, рассчитанной на длительный срок пользования: отчет о НИР (заключ.) / УО БГТУ; рук. темы Т. В. Соловьева. – Минск, 2009. – 14 с. – № ГР 20090757.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.153.031.33

Е. В. Дубоделова, ст. преподаватель (БГТУ); Т. А. Снопкова, науч. сотрудник (БГТУ);
П. И. Письменский, аспирант (БГТУ)

ПРОЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ

Представлены результаты исследований особенностей древесины осины как сырья для получения древесной массы. Древесина этой породы имеет светлую окраску. Она отличается мягкостью и низкой плотностью по сравнению с другими лиственными породами, что позволит затрачивать меньшее количество энергетических ресурсов при размоле и получении готового волокнистого продукта. Древесная масса, полученная из древесины осины, не позволяет обеспечить стабильно высоких показателей прочности готовой продукции, что сдерживает ее широкое промышленное применение. Эксперимент показал, что свойства древесной массы можно целенаправленно изменять посредством обработки щепы уксусной кислотой и сульфитом натрия реагентами на стадии пропаривания.

The presented results of the studies of the particularities древесины aspens as cheese for reception of the wood pulp. Drevesina this sorts have brighten colouration. She differs softness and low density in contrast with other leafy sort that will allow to spend the smaller amount energy resource at milling and reception of the ready stringy product. The Wood pulp got from древесины aspens does not allow to provide the stable high factors to toughness to finished products that restrains its broad industrial using. The Experiment has shown that characteristic of the wood pulp possible goal-directed to change by means of processing the chip of wood by acetic acid and sulfite sodium reagent to steaming stages.

Введение. Волокнистые полуфабрикаты в виде различных видов древесной массы, получаемой из древесной щепы, являются современным распространенным видом сырьевых ресурсов для производства массовых видов бумаги и картона в наиболее развитых странах мира. Общим для производства различных видов древесной массы является размол древесины в виде щепы с предварительным пропариванием. Сырьевая база для их получения повсеместно расширяется за счет вовлечения различных древесных отходов как хвойных, так и лиственных пород. Особый интерес в этом качестве среди лиственных пород представляет древесина осины, которую можно классифицировать как малоликвидную. Однако ее запасы в Республике Беларусь довольно велики (около 160 млн. м³), что составляет 33% от всех запасов лиственной древесины. Известно, что получение волокнистых полуфабрикатов из древесины осины и выработка на их основе бумаги и картона с высокими показателями качества довольно проблематична [1]. По нашему мнению, решить проблему можно, учитывая особенности анатомического строения, физических и химических свойств древесины осины, а также тонкой структуры ее основных элементов. При этом особое значение могут иметь размерные характеристики составляющих древесину анатомических элементов, такие как длина, диаметр, толщина клеточной стенки и т. д. именно от них зависит направление процесса размолы древесины и формирования бумагообразующих свойств древесной массы [2, 3].

Основная часть. Широкое применение, в настоящее время, древесины хвойных пород в

производстве древесной массы обусловлено их однотипной, гомогенной структурой с преобладанием прочных, длинных механических элементов волокнистого строения – трахеид, обеспечивающих высокие физико-механические показатели древесной массы. Трахеиды занимают свыше 90% от общего объема анатомических элементов хвойной древесины. При этом их длина колеблется в пределах 2–5 мм и составляет в среднем 3,5 мм, а поперечные размеры – 30–40 мкм. Кроме того, для хвойной древесины характерно небольшое количество коротких элементов, к которым относится древесная паренхима [4].

Древесина осины относится к лиственным породам. Лиственная древесина отличается более сложной и менее упорядоченной структурой, обусловленной большим разнообразием ее анатомических элементов. Основным механическим элементом в лиственной древесине является толстостенный либриформ. При этом древесные волокна осины практически вдвое короче по сравнению с хвойными трахеидами. Лиственная древесина содержит в своем составе и значительное количество – до 50% коротких тонкостенных сосудов и паренхимных клеток. В усредненном виде размерная характеристика волокон древесины осины следующая: длина волокна – 0,77–1,18 мм, диаметр волокна – 20–22 мкм, толщина клеточной стенки – 3,5–4,3 мкм. Все вышесказанное является следствием невысоких прочностных свойств получаемой на ее основе древесной массы [5].

Рассмотрим диагностические особенности древесины осины (*Populus tremulae* L.). Эта по-

рода принадлежит к семейству ивовых (*Salicaceae*). Граница годовичных слоев выражена очень узенькой полоской из 1–2 рядов клеток, сильно сжатых в радиальном направлении и имеющих очень узкую щелевидную полость. Сердцевинные лучи многочисленные и очень узкие, они значительно уже диаметра сосудов, все однорядные – до 40 клеток по высоте, прямолинейные. Их клетки вытянуты вдоль луча, все они приблизительно одинаковой высоты. Клетки лучей, соприкасающиеся с сосудами, имеют 2–3 ряда простых крупных, овальной формы пор, образующих, особенно на стенках краевых клеток луча, характерную сеточку. Годичная граница лучей и общая граница годовичного слоя совпадают.

Сосуды очень многочисленные, диаметром около 100 мкм, тонкостенные, округлые или угловатые, равномерно рассеянные без определенного рисунка по всей ширине годовичного слоя. Иногда просветы сосудов занимают до 50% площади среза. Особенно большая густота их наблюдается в ранней части годовичного слоя, в поздней зоне просветы несколько меньше, меньше и их количество. Большинство сосудов сомкнуты в небольшие радиальные группы, состоящие из 2–5 сосудов; одиночные встречаются редко. В группах сосуды угловатые, а одиночные – округлые. Членики сосудов короткие, с небольшими тупыми клювиками или без них. Перфорационные пластинки между члениками наклонные, простые, с одним круглым отверстием. Спиральные утолщения и спиральная штриховатость отсутствуют. Стенки сосудов с крупными свободными округло-овальными, супротивными или очередными окаймленными порами. Окаймление пор не всегда ясно выражено, отверстия пор овальные, не достигающие границы окаймления. Изредка встречаются сомкнутые, очередно расположенные многоугольные окаймленные поры. По ширине сосуда насчитывается до 6–8 рядов пор [6]. Древесная паренхима осины апотрахеальная – терминальная, очень скудная. Тяжи древесной паренхимы встречаются очень редко. Терминальная паренхима расположена в пограничной зоне поздней древесины в виде редких одиночных клеток или коротких однорядных, тангенциальных полосок, состоящих из 2–3 клеток.

Древесина осины легкая, умеренно усыхающая, непрочная, мягкая, умеренно вязкая [4, 6].

На скорость проникновения пара и химических реагентов при производстве древесной массы существенное влияние оказывает строение клеточной оболочки древесины. В отличие от других лиственных пород клеточная оболочка древесины осины имеет более сложную структуру. Во внутренних и внешних слоях вторичной оболочки присутствует изотропный слой, в котором находятся лигнин, пекти-

новые вещества и небольшое количество целлюлозы. Изотропный слой наряду с аморфным веществом содержит небольшое количество переплетенных микрофибрилл, что составляет сходство этого слоя со структурой срединной пластинки межклеточного слоя.

Наличие фибрилл в изотропном слое вместе со слоями вторичной оболочки свидетельствует о том, что вся оболочка клетки, включая межклеточный слой, первичную и вторичную оболочки, расположена внутри другой полной оболочки клетки. Это, по нашему мнению, может облегчить процесс проникновения пара и химических реагентов в толщу древесины осины при получении древесной массы. Предположение можно подтвердить тем, что эта особенность проявляется при варке целлюлозы из этой древесной породы. Известно, что процесс ее делигнификации проходит значительно быстрее, чем при использовании других лиственных пород [7, 8].

Строение клеточной оболочки объясняет и повышенное содержание целлюлозы в древесине осины, по сравнению с другими лиственными породами.

Все вышесказанное позволяет заключить, что данная древесная порода представляет обоснованный интерес для использования в качестве сырья для производства волокнистого полуфабриката. Известно, что наиболее перспективный и широко освоенный термомеханический способ получения древесной массы оказался более приемлемым для древесины хвойных пород, чем для лиственных. Это связано с вышеописанными морфологическими ее особенностями.

Установлено, что химическая обработка древесины перед размолотом позволяет размягчить толстостенные анатомические элементы и за счет этого облегчить последующий раздел их на волокна. При этом появляется возможность получения более длинных волокон с хорошей прочностью и низким содержанием обломков. Химическая обработка щепы традиционно осуществляется как кислотными, так и щелочными реагентами [8].

Нами были проведены исследования по выбору наиболее подходящего для данной породы химического реагента. В этом качестве наилучшие результаты были получены при использовании сульфита натрия и уксусной кислоты. При проведении эксперимента древесную массу получали, моделируя условия термомеханического способа. Щепу пропаривалась при температуре 150°C в течение 15 мин, давление составляло 5 атм. Расход всех реагентов варьировали от 0,05 до 0,25% к а. с. д. Пропаренную щепу размалывали на ЛКР 1 в течение 20 мин при 1500 об/мин. Из полученной размолотой массы отливали образцы бумаги на

лабораторном листоотливном аппарате. Для того чтобы судить об эффективности химической обработки параллельно проводили контрольный опыт без использования химических реагентов. Сравнение показателей качества древесной массы из древесины осины производили по массе, полученной из древесины ели в аналогичных условиях.

В табл. 1 представлены зависимости основных показателей качества древесной массы, степени ее помола и разрывной длины, изготовленных из нее образцов бумаги от расхода уксусной кислоты.

Таблица 1
Зависимость показателей качества древесной массы от расхода уксусной кислоты

Порода древесины	Расход уксусной кислоты, %	Физико-механические показатели образцов бумаги	
		Степень помола, °Шр	Разрывная длина, м
Осина	0	16	200
	0,05	25	1605
	0,10	27	1680
	0,15	30	1728
	0,20	31	1820
	0,25	31	1840
	0,25	31	1840
Ель	0	21	350
	0,05	26	1400
	0,10	30	1473
	0,15	33	1575
	0,20	35	1750
	0,25	37	1855
	0,25	37	1855

Из представленных в табл. 1 данных видно, что при использовании для обработки щепы перед размолом уксусной кислоты возрастает способность древесины осины к размолу. На это указывает увеличение степени помола от 16 до 31 °Шр. Увеличение способности к размолу при использовании уксусной кислоты, как у древесины ели, так и у осины сравнимо. Однако для прочностных показателей древесной массы такой зависимости не было установлено. Для древесины осины использование уксусной кислоты оказалось более эффективным, чем для ели. Так, например, разрывная длина увеличилась в 9 раз у древесной массы из осины, а из ели – 5 раз.

В табл. 2 представлены аналогичные зависимости для другого химического реагента, использованного при обработке щепы перед размолом, – сульфита натрия.

Как видно из табл. 2, использование сульфита натрия для обработки древесины осины более эффективно, чем уксусной кислоты.

Прочностные показатели массы возросли в результате обработки в 15–17 раз. Что же касается древесины ели, то результаты были сравнимы с результатами, полученными при использовании уксусной кислоты.

Таблица 2
Зависимость показателей качества древесной массы от расхода сульфита натрия

Порода древесины	Расход сульфита натрия, %	Физико-механические показатели образцов бумаги	
		Степень помола, °Шр	Разрывная длина, м
Осина	0	16	200
	0,05	25	2203
	0,10	29	2640
	0,15	32	3010
	0,20	36	3280
	0,25	37	3400
Ель	0	21	350
	0,05	30	1435
	0,10	33	1610
	0,15	34	1750
	0,20	35	1820
	0,25	35	1875

Из представленных данных в табл. 1 и 2 можно сделать вывод о том, что наиболее подходящим реагентом для улучшения качества древесной массы из древесины осины является сульфит натрия. Вероятно, этот реагент, в отличие от уксусной кислоты, вызывает более интенсивное набухание клеточной оболочки на стадии предварительного пропаривания.

Закключение. Из результатов исследований следует вывод о том, что из древесины осины возможно получение древесной массы. Ее свойства можно целенаправленно изменять химической обработкой. В качестве химического реагента предпочтительно использовать сульфит натрия с небольшим расходом – от 0,05 до 0,15 % к абс. сух. древесине.

Литература

1. Пузырев, С. С. Современная технология механической массы: в 2 т. / С. С. Пузырев. – СПб.: ООО «ВЕСП», 1995–1996. – Т. 2: Механическая масса из щепы. – 1996. – 236 с.
2. Пузырев, С. С. Древесное сырье – определяющий фактор качества механической массы / С. С. Пузырев. – М.: ЦИНТИХимНефтеМаш. – Сер. ХМ-8. – Вып. 2. – 1990. – 50 с. (Целлюлозно-бумажное машиностроение / Цент. ин-т науч.-техн. информ. и техн.-экон. исслед. по хим. и нефт. машиностроению).
3. Охрана окружающей среды в Беларуси: статистический сборник / под ред. В. С. Мележа

[и др.]. – Минск: Министерство статистики и анализа Республики Беларусь, 2007. – 206 с.

4. Вихров, В. Е. Диагностические признаки древесины / В. Е. Вихров. – М.: АН СССР, 1959. – 131 с.

5. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины / А. И. Бобров [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 248 с.

6. Осина. Aspen. Populus tremula // Дерево.RU. – 2004. – Июль–август 2004. – С. 19–24.

7. Косозубова, Г. М. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности: атлас / Г. М. Косозубова, Н. П. Зотова-Спановская. – Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1976. – 152 с.

8. Атлас ультраструктуры древесных полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги / З. Е. Брянцева [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 232 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.16.021.363

В. И. Темрук, ген. директор (ПУП «Бумажная фабрика» Гознака);
Т. В. Соловьева, профессор (БГТУ); А. Н. Кашин, аспирант (БГТУ)

ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕСТНОГО РАЗМОЛА СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ И СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗ

В статье кратко описана технология размола целлюлозы при переменной частоте вращения ротора размалывающего оборудования (Variable rotation frequency of rotor of pulping machinery). Предложено использовать термин «размол по технологии VRFRPM». В начале статьи кратко описаны теоретические положения, касающиеся особенностей процесса размола целлюлозы при переменной частоте вращения ротора дисковой мельницы. Далее описан ход лабораторных исследований размола по технологии VRFRPM. Приведены данные о изменении параметров бумажной массы, фракционном составе, затратах электроэнергии, полученные при различной частоте вращения. Затем описаны опытно-промышленные испытания технологии размола VRFRPM на бумагоделательной машине № 2 ПУП «Бумажная фабрика» Гознака при производстве бумаги со светлым водяным знаком, приведены их результаты. Показаны преимущества данной технологии в сравнении с традиционным способом размола.

In article the technology refining cellulose is short described at variable frequency of rotation of a rotor of the grinding equipment (Variable rotation frequency of rotor of pulping machinery). It is offered to use the term «refining on technology VRFRPM». In article beginning the theoretical positions, concerning features of process refining cellulose are short described at variable frequency of rotation of a rotor of a disk mill. Further the course of laboratory researches pulping on technology VRFRPM is described. The data about change of parameters of paper weight, fractional structure, the electric power expenses, the rotations received at various frequency is cited. Then trial tests of technology refining VRFRPM on papermaking machine № 2 Paper mill of Gznak are described by manufacture of a paper with a light watermark, their results are resulted. Advantages of the given technology in comparison with traditional way refining are shown.

Введение. К основным факторам, определяющим процесс размола волокнистых материалов, его скорость, экономичность и направление или характер размола, относятся: продолжительность размола, удельное давление при размоле, концентрация массы, вид размалывающей гарнитуры, окружная скорость размалывающих органов, pH массы, температура массы, влияние гидрофильных добавок [1, 2, 3].

Из опыта работы предприятий, выпускающих бумагу с водяным знаком, известно, что требования к параметрам бумажной массы при изготовлении бумаги с различными видами и размерами водяного знака, существующими технологиями размола выполнить затруднительно. Для удовлетворения этих требований нами предлагается при разработке конкретных режимов размола в качестве основного управляемого фактора использовать частоту вращения ротора размалывающих мельниц. В литературных источниках по размолу бумажной массы применение этого фактора в качестве оперативного, то есть изменяемого в процессе работы, практически не рассматривается.

Одним из объектов исследования выбран процесс размола хвойной и лиственной бленной сульфатной целлюлозы при переменной частоте вращения ротора размалывающего оборудования (Variable rotation frequency of rotor of pulping machinery). Далее предлагается использовать название: «размол по технологии VRFRPM».

Основная часть. Цель работы – выбор режима размола сульфатной хвойной бленной и сульфатной лиственной бленной целлюлозы при производстве бумаги с водяным знаком. Ранее для управления длиной волокна, степенью помола, а также фракционным составом бумажной массы нами предложено использовать изменение частоты вращения ротора дисковой мельницы [4]. Мы доказали [4], что удельный расход электроэнергии на фибрирование в диапазоне $700\text{--}1350\text{ мин}^{-1}$ для хвойной целлюлозы существенно выше, чем для лиственной. Для хвойной целлюлозы удельный расход электроэнергии на фибрирование составляет $6,18\text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot 10^{-3}/^\circ\text{ШР} \cdot \text{г}$, для лиственной это значение равно $4,2\text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot 10^{-3}/^\circ\text{ШР} \cdot \text{г}$. При частоте вращения 2000 мин^{-1} значения удельного расхода электроэнергии на фибрирование близки для хвойной и лиственной целлюлозы (для хвойной целлюлозы – $4,57\text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot 10^{-3}/^\circ\text{ШР} \cdot \text{г}$, для лиственной – $4,33\text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot 10^{-3}/^\circ\text{ШР} \cdot \text{г}$). Удельный расход электроэнергии на укорочение волокон во всем исследуемом диапазоне $700\text{--}2000\text{ мин}^{-1}$, наоборот, ниже для хвойной целлюлозы, а для лиственной целлюлозы выше. Для хвойной целлюлозы удельный расход электроэнергии на укорочение волокон в среднем составляет $2,49\text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot 10^{-3}/\text{дг} \cdot \text{г}$, для лиственной целлюлозы $6,06\text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot 10^{-3}/\text{дг} \cdot \text{г}$.

При пониженной частоте вращения ротора мельницы на каждый межножевой контакт приходится больше энергии, следовательно, укорочение волокна реализуется, что и под-

тверждается минимальным удельным расходом электроэнергии на укорочение волокон.

Для лиственной целлюлозы удельные расходы на фибриллирование и укорочение при частоте вращения ротора мельницы 1350 и 2000 мин⁻¹ сопоставимы по абсолютному значению, что говорит о том, что размол этой целлюлозы при указанных частотах идет практически одинаково в направлениях фибриллирования и укорочения. Для лиственной целлюлозы снижение частоты вращения ротора мельницы несущественно влияет на укорочение, тогда как повышение частоты вращения значительно повышает фибрилляцию волокон [4].

В лабораторных условиях оценено влияние частоты вращения ротора лабораторной дисковой мельницы ЛКР-1 на основные бумагообразующие свойства бумажной массы при совместном размолу сульфатной беленой хвойной и лиственной целлюлозы и свойства бумаги, полученной из массы, размолотой по технологии VRFRPM.

Для исследования были взяты целлюлоза сульфатная хвойная беленая производства

фирмы BOTNIA (Финляндия) и лиственная производства Котласского ЦБК. Исследовались три композиции по волокну. Содержание хвойной целлюлозы составляло 40, 50 и 60%, лиственной, соответственно, 60, 50 и 40%. Время размолу массы 30 мин, межножевой зазор 0,2 мм, концентрация массы при размолу 4%, частота вращения ротора мельницы 1000 и 1500 мин⁻¹, навеска целлюлозы 100 г.

Характеристика размолотой массы приведена в табл. 1.

Для размолотой целлюлозы определяли: степень помола (°ШР), средневзвешенную длину волокна (дг), скорость обезвоживания (мл/с), расход электроэнергии на размол (Вт · ч). Рассчитывали условный удельный расход энергии на фибриллирование U_{ϕ} и укорочение волокон U_y [2]. Дополнительно на фракционаторе Messer Buehel Bauer McNett определяли фракционный состав размолотой бумажной массы.

Как видно из табл. 1, удельные расходы электроэнергии подтвердили выявленные ранее закономерности.

Таблица 1

Характеристика бумажной массы с различной композицией, размолотой по технологии VRFRPM в лабораторных условиях

Номер композиции	Содержание бленой сульфатной целлюлозы, %		Частота вращения ротора мельницы, мин ⁻¹	Степень помола массы, °ШР	Средневзвешенная длина волокна, дг	Скорость обезвоживания, мл/с	Расход электроэнергии на размол, Вт · ч	Удельный расход электроэнергии на фибриллирование, U_{ϕ} , Вт · ч · 10 ⁻³ / °ШР · г	Удельный расход электроэнергии на укорочение, U_y , Вт · ч · 10 ⁻³ / дг · г	Количество волокна по фракциям, % (остаток на сите с размерами ячеек, мм)				
	хвойной	лиственной								F1 (1,19)	F2 (0,59)	F3 (0,29)	F4 (0,14)	F5*
1	40	60	Без размолу	19	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			1000	65	29	3,9	9	1,96	2,5	8	37	33	18	4
			1500	62	33	4,3	16	3,7	5,0	25	28	26	17	4
2	50	50	Без размолу	18	73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			1000	50	39	3,4	9	2,8	2,6	10	38	30	15	7
			1500	53	44	4,2	14	4,0	4,8	28	30	26	10	6
3	60	40	Без размолу	17	81	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			1000	56	29	3,5	8	2,1	1,5	7	39	31	16	7
			1500	57	35	4,0	16	4,0	3,5	16	27	38	11	8

*Пятая фракция определялась по разнице:

$$100 - \sum_{i=1}^4 F_i,$$

где ΣF_i – суммарное количество фракций 1–4.

Снижение частоты вращения ротора мельницы ведет к укорочению волокон для всех трех композиций бумажной массы и существенному изменению фракционного состава размолотой массы. Показатели бумажной массы ($^{\circ}\text{ШР}$, дг), размолотой при различной частоте вращения ротора мельницы, существенно отличаются друг от друга для всех трех композиций, т. к. хвойная и лиственная целлюлозы по разному размалываются по технологии VRFRPM. Скорость обезвоживания массы для всех вариантов изменяется незначительно и имеет низкие значения, что определяет пригодность массы всех вариантов для формования бумаги с водяными знаками. При содержании хвойной целлюлозы 40% размолотая бумажная масса имеет более высокую степень помола и меньшую длину волокна, чем для других композиций. Это определяется большим содержанием коротковолокнистой лиственной целлюлозы. Необходимо обратить внимание, что суммарное содержание фракций F2 и F3, определяющих контрастность водяных знаков, для этой композиции при размоле с частотой вращения ротора 1000 мин^{-1} , практически такое же, как и для других композиций (70% для композиции 1, 68% для композиции 2 и 70% для композиции 3 при содержании хвойной целлюлозы 40, 50 и 60% соответственно).

При размоле с частотой вращения ротора мельницы 1500 мин^{-1} суммарное содержание фракций F2 + F3 для каждой из композиций разное и составляет 54% для композиции 1, 56% для композиции 2 и 65% для композиции 3.

Для композиций 2 и 3 размол с частотой вращения ротора мельницы 1000 мин^{-1} также обеспечивает повышенное содержание фракций F2 + F3, при существенном снижении фракции

F1 и незначительном росте содержания фракций F4 + F5.

Из сказанного выше следует, что применение технологии размола VRFRPM позволяет получить размолотую массу с лучшим фракционным составом для формования водяных знаков.

Показатели качества бумаги, изготовленной из размолотой массы по всем шести вариантам, приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для всех вариантов по композиции и условиям размола бумага имеет высокие значения показателей прочности (сопротивление разрыву, разрывную длину, поглощение энергии при разрыве). Причем, для композиции 50%-ной хвойной целлюлозы эти показатели выше при размоле с пониженной частотой вращения ротора – 1000 мин^{-1} (вариант 3), а для других композиций – с повышенной частотой вращения ротора 1500 мин^{-1} (варианты 2 и 6 против 1 и 5 соответственно). Известно, что удлинение при разрыве и сопротивление излому больше других показателей зависят от длины волокон, тем не менее они тоже имеют максимальное значение для варианта 3, а не для варианта 4, для которого и средневзвешенная длина волокна, и содержание самой длинноволокнистой фракции F1 выше, чем для варианта 3.

Следовательно, правильно проведенный размол по технологии VRFRPM обеспечивает не только хорошие условия для формования водяного знака, но и высокие прочностные свойства бумаги.

Опытно-промышленные испытания технологии размола VRFRPM проводились на бумагоделательной машине № 2 ПУП «Бумажная фабрика» Гознака при производстве бумаги со светлым водяным знаком массой $1 \text{ м}^2 75 \text{ г}$.

Таблица 2

Показатели качества бумаги, изготовленной из бумажной массы с различной композицией, размолотой по технологии VRFRPM

Номер варианта	Содержание беленой сульфатной целлюлозы, %		Частота вращения ротора мельницы, мин^{-1}	Сопротивление разрыву, КН/м	Разрывная длина, км	Удлинение при разрыве, %	Поглощение энергии при разрыве, дж/м ²	Сопротивление излому, (число двойных перегибов), ч. д. п.	Жесткость при разрыве, КН/м
	хвойная	лиственная							
1	40	60	1000	70,2	5,97	2,00	64,05	79	517,6
2			1500	74,2	6,31	2,17	74,64	83	538,4
3	50	50	1000	93,4	7,94	2,36	102,96	102	675,6
4			1500	88,4	7,51	2,32	95,02	98	673,7
5	60	40	1000	71,1	6,04	1,84	62,71	85	566,9
6			1500	75,9	6,45	2,15	75,42	92	571,9

Значения частот вращения роторов мельниц и композиция по волокну для всех четырех вариантов опытной выработки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Композиция и режимы размола по вариантам опытной выработки

Номер варианта* и его характеристика	Содержание в композиции целлюлозы, %		Частота вращения ротора, мин ⁻¹ , для мельниц			
	хвойной	лиственной	1	2	3	4
1-й – контрольный	40	60	1450	1450	1450	1450
2-й – опытный	40	60	1200	1300	1450	1750
3-й – контрольный	60	40	1450	1450	1450	1450
4-й – опытный	60	40	1200	1300	1450	1750

*Номера вариантов в табл. 3 соответствуют номерам вариантов в табл. 4, 5, 6.

Размол проводился на четырех дисковых мельницах МД-00М, установленных последовательно. Мельницы 1, 2 и 4 оборудованы станциями автоматического управления с частотными преобразователями L 300 P HFEZ, позволяющими изменить частоту вращения двигателя мельницы $\pm 50\%$ от номинальной (1450 мин⁻¹).

Для опытных вариантов 2 и 4 выбран одинаковый режим VRFRPM, чтобы сравнить показатели качества бумаги при различной ее композиции.

В табл. 4 приведены параметры бумажной массы после каждой из мельниц и фракционный состав размолотой массы по каждому из вариантов. Как видно из табл. 4, для опытного варианта 2, содержащего 40% беленой сульфатной хвойной целлюлозы и 60% беленой сульфатной лиственной целлюлозы, предложенная технология размола обеспечила существенное увеличение фракции F2 + F3, равное 61%, при 53% для контрольного варианта 1.

При этом содержание длиноволокнистой фракции для варианта 2 хотя и снизилось, по сравнению с вариантом 1, но осталось достаточно высоким – 16%.

Для композиции, содержащей 60% беленой сульфатной хвойной целлюлозы и 40% беленой сульфатной лиственной целлюлозы, фракционный состав приблизительно одинаков для контрольного и опытного вариантов. Так содержание фракции F2 + F3 у них достаточно высокое (60 и 63% соответственно), при содержании мелких фракций 29 и 26% и равном содержании фракции F1 – 11%.

В табл. 5 приведены показатели качества бумаги по каждому из вариантов, а в табл. 6 – значения контрастности водяного знака.

Из табл. 5 и 6 видно, что для всех вариантов бумага имеет высокие значения показателей прочности (разрывная длина и сопротивление излому). Бумага по варианту 1 имеет разрывную длину больше, чем по вариантам 3 и 4, хотя для последних содержание хвойной целлюлозы выше, чем для первого варианта. Скорее всего, это можно объяснить тем, что по вариантам 3 и 4 масса содержит меньшее количество длинного волокна (фракция F1). Но зато для варианта 1 отмечены худшие значения важных показателей качества, таких как линейная деформация (3,3% против 2,0–2,9% по вариантам 2–4), стойкость поверхности к выщипыванию, и, что особенно важно, – контрастность водяного знака.

Лучшие значения контрастности водяного знака при низкой линейной деформации имеют оба опытных варианта. Опытный вариант 4 при этом имеет максимальную контрастность водяного знака и прочность поверхности к выщипыванию.

По опытному варианту 2 проведение размола по многоступенчатой технологии VRFRPM обеспечило приемлемые значения прочностных показателей при обеспечении высоких значениях печатных свойств и контрастности водяного знака.

Таблица 4

Показатели бумажной массы, полученной по технологии многоступенчатого размола VRFRPM

Номер варианта	Значения степени помола массы, °ШР, и средневзвешенной длины волокна, дг, после мельницы								Фракционный состав размолотой бумажной массы, % (с разных ячеек сита, мм)				
	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		F1 (1,19)	F2 (0,59)	F3 90,29)	F4 (0,14)	F5 (менее 0,14)
	°ШР	дг	°ШР	дг	°ШР	дг	°ШР	дг					
1	25	58	46	51	58	45	65	40	24,0	27,0	26,0	17,0	6,0
2	28	59	45	50	55	45	59	42	16,0	39,0	22,0	15,0	8,0
3	32	6	49	56	58	50	66	44	11,0	33,0	27,0	17,0	12,0
4	24	64	41	50	53	46	59	42	11,0	38,0	25,0	17,0	9,0

Таблица 5

Показатели качества бумаги, изготовленной по технологии многоступенчатого размола VRFRPM

Номер варианта	Разрывная длина в среднем по двум направлениям, км	Зольность, %	Степень проклейки, мм	Линейная деформация, %	Сопротивление излому, ч. д. п.	Стойкость поверхности к выщипыванию, по Денисону, номер теста
1	4,50	9,9	2,0	3,3	45	14
2	4,00	9,3	2,0	2,6	32	16
3	4,25	10,1	2,0	2,9	65	16
4	4,20	10,9	2,0	2,7	62	18

Таблица 6

Оптические свойства и контрастность водяного знака бумаги, изготовленной по технологии многоступенчатого размола VRFRPM

Номер варианта	Белизна, %	Оптическая плотность вне водяного знака, Б	Оптическая плотность по водяному знаку, Б	Коэффициент пропускания света вне водяного знака	Коэффициент пропускания света по водяному знаку	Контрастность водяного знака, %
1	86,0	0,54	0,45	0,288	0,355	23,3
2	86,5	0,56	0,45	0,275	0,355	29,1
3	84,9	0,55	0,45	0,281	0,355	26,3
4	85,2	0,56	0,44	0,275	0,363	32,0

Закключение. В результате проведенных исследований установлено следующее:

- частота вращения ротора размалывающего оборудования является эффективным оперативным фактором размола бумажной массы, используя который можно управлять характером размола и получать заданные значения степени помола и длины волокна;

- снижение частоты вращения ротора размалывающего оборудования увеличивает укорачивание волокон длинноволокнистых хвойных целлюлоз, а повышение – обеспечивает фибриллирование массы с незначительным снижением длины волокон;

- для коротковолокнистой лиственной целлюлозы изменение частоты вращения ротора размалывающего оборудования незначительно сказывается на характере размола, что позволяет при совместном размоле хвойной и лиственной целлюлозы управлять фракционным составом массы преимущественно воздействием на ее длинноволокнистую (хвойную) составляющую;

- технология размола бумажной массы VRFRPM позволяет при совместном размолу беленой сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы получить бумажную массу с фракционным составом, обеспечивающим повышенные значения показателей прочно-

сти бумаги, включая прочность поверхности к выщипыванию и высокую контрастность водяных знаков;

- проведен размол бумажной массы по технологии VRFRPM при изготовлении бумаги со светлыми водяными знаками. Опытная бумага отличается улучшенными значениями основных показателей качества и повышенной контрастностью водяного знака.

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. Фляте, Д. М. Свойства бумаги: учебник / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1986. – 680 с.
4. Соловьева, Т. В. Влияние скорости вращения ротора дисковой мельницы на затраты энергии при размолу / Т. В. Соловьева, В. И. Темрук, А. Н. Кашин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 298–302.

Поступила 26.03.2010

УДК [674.816.3:547.458.61]:502.17

Е. В. Дубоделова, ст. преподаватель (БГТУ); П. И. Письменский, аспирант (БГТУ);
Т. В. Соловьева, профессор (БГТУ); И. А. Хмызов, доцент (БГТУ);
Е. Н. Скачков, ст. науч. сотрудник (ГНУ «ЦБС НАН Беларуси»)

ВЛИЯНИЕ КРАХМАЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ НА ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В данной статье представлены результаты исследований влияния крахмала и крахмалсодержащих продуктов и различных катализаторов отверждения на экологическую безопасность и физико-механические показатели древесностружечных плит. Для объяснения полученных результатов проведено рентгенофазовое исследование композиций связующего, состоящего из карбамидо-формальдегидной смолы и крахмальных клейстеров низкой вязкости (14 с по ВЗ-4). Установлено, что замена 15% карбамидо-формальдегидных олигомеров на крахмалсодержащие продукты снижает выделение свободного формальдегида из плит, сохраняя их прочностные показатели на уровне требований действующих межгосударственных стандартов. Результаты лабораторных исследований прошли опытно-промышленную проверку в условиях цеха ДСП ОАО «Витебскдрев» в 2009 г. и могут представить интерес для производителей древесностружечных плит Республики Беларусь.

In given article results of researches of influence of starch and starch-containing products and various catalysts harden on ecological safety and physicomechanical parameters particle board are presented. For an explanation of the received results it is lead X-ray analysis of compositions coupling agent, consisting of urea-formaldehyde pitches and крахмальных pastes of low viscosity (14 with on ВЗ-4). It is established, that replacement of 15% urea-formaldehyde oligomers on starch-containing products reduce allocation of free formaldehyde from plates, keeping them strength parameters at a level of requirements of working interstate standards. Results of laboratory researches have passed trial check in conditions of shop DSP of Open Society «Vitebskdrev» in 2009 and can be of interest for manufacturers particle board of Byelorussia.

Введение. Общий объем производства древесностружечных плит (ДСтП) общего назначения в мире неуклонно возрастает. Процесс их удорожания развивается стремительными темпами, т. к. требования к санитарно-гигиеническим показателям периодически пересматриваются и ужесточаются. Это связано с отрицательным влиянием на здоровье человека формальдегида, выделяемого из ДСтП при производстве и в процессе эксплуатации [1–2]. Основным его источником являются карбамидо-формальдегидные олигомеры (КФО), которые применяют в производстве плит в качестве связующего, обеспечивая им требуемые стандартами физико-механические показатели. Производимая плита по содержанию свободного формальдегида должна соответствовать классу эмиссии E1 (до 8 мг/100 г плиты) [3]. Однако в настоящее время достижение стабильности по этому показателю является проблематичным.

Анализ литературы показал, что наилучшие результаты достигаются при введении в состав карбамидо-формальдегидного связующего акцепторов формальдегида [4]. Поэтому представляет интерес использование природного полимера – крахмала и содержащих его продуктов, т. к. он содержит в своем составе большое количество метилольных групп и поэтому потенциально может сорбировать свободный формальдегид.

Крахмалсодержащие продукты могут способствовать увеличению адгезионной прочно-

сти в системе «связующее – древесина» и образованию оптимальной пространственной структуры полимера за счет высокого сродства данных соединений как к карбамидо-формальдегидной смоле, так и к самой древесине. Комбинация указанных веществ с карбамидо-формальдегидными олигомерами, судя по литературным данным [5, 6], может способствовать снижению эмиссии свободного формальдегида в ДСтП общего назначения. Поэтому целью работы являлось получение экологически безопасных ДСтП за счет использования в составе связующего крахмалсодержащих продуктов.

Основная часть. В данной работе были проведены исследования, направленные на изучение влияния добавок крахмала и крахмалсодержащих продуктов на экологическую безопасность и физико-механические показатели ДСтП. Для этого в лабораторных условиях кафедры ХПД изготавливали образцы ДСтП с добавками в составе карбамидоформальдегидного связующего и без них (согласно традиционной технологии). При приготовлении связующего использовали различные виды крахмалсодержащих продуктов – картофельный и кукурузный крахмалы, муку ржаную, крахмальную патоку, картофельную муку и мезгу. Для придания составам технологической вязкости – 14 с по ВЗ-4 при высокой концентрации

от 14 до 15% применяли ферментативный гидролиз. Дополнительно использовали экструзионные крахмалопродукты, т. к., предположительно, они обладают улучшенной способностью к ферментативному гидролизу [6].

При проведении эксперимента исследовали влияние вида крахмалопродукта на способность к ферментативному гидролизу. Установлено, что данная зависимость является типичной для всех видов крахмалсодержащих продуктов, как в начальный момент времени, так и при его хранении (рис. 1). Необходимость исследования изменения вязкости крахмалсодержащих продуктов в зависимости от продолжительности хранения была обусловлена тем, что крахмальные клейстеры высокой концентрации склонны к ретроградации.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что для приготовления крахмального клейстера, обладающего низкой вязкостью при высокой концентрации, может быть использован любой крахмал и крахмалсодержащий продукт.

В табл. 1 показано влияние вида крахмалопродукта на показатели качества ДСтП. При изготовлении ДСтП с использованием крахмального клейстера в композиции расход карбамидо-формальдегидных олигомеров был снижен на 15% по сравнению образцами, полученными по традиционной технологии.

Из табл. 1 видно, что все исследуемые крахмалы и крахмалсодержащие продукты обеспе-

чивают повышение физико-механических показателей ДСтП на величину от 15 до 25%. При этом проведение экструзии крахмалов экономически нецелесообразно, т. к. не оказывает существенного влияния на физико-механические показатели плит. В свою очередь, наблюдалось явное снижение содержания свободного формальдегида от 10,2 до 6,5 мг/100 г плиты, что обусловлено наличием в крахмале и крахмалсодержащих продуктах метилольных групп, связывающих выделяющийся формальдегид и способствующих преимущественному образованию углерод-углеродных связей в процессе прессования плит.

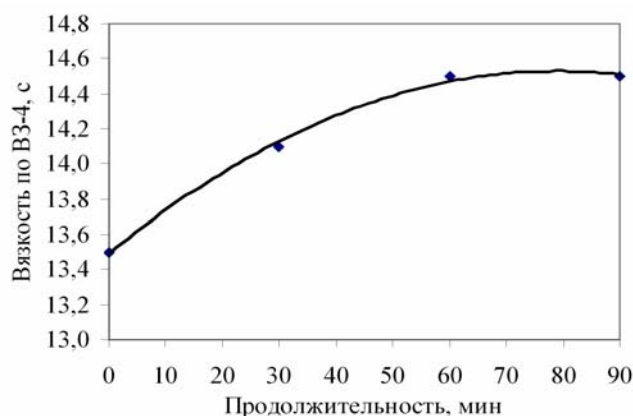


Рис. 1. Динамика изменения вязкости крахмалсодержащих продуктов во времени

Таблица 1

Влияние вида крахмала и крахмалсодержащих продуктов на экологическую безопасность и физико-механические показатели ДСтП

Наименование образцов	Показатели качества ДСтП плотностью 600 кг/м ³			
	Толщина, мм	Предел прочности при изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Содержание свободного формальдегида, мг/100 г плиты
Образцы, полученные по традиционной технологии	17,3	11,6	22,2	10,2
Образцы, полученные с добавками:				
– картофельного крахмала	17,2	11,6	17,9	7,7
– картофельного крахмала, обработанного сшивающим агентом в количестве 2,5%	16,7	13,0	26,9	7,9
– картофельного крахмала, обработанного сшивающим агентом в количестве 5%	16,9	11,5	22,7	7,8
– экструзионного картофельного крахмала	17,4	11,4	21,5	7,5
– экструзионного кукурузного крахмала	17,4	11,7	23,8	8,2
– смеси экструзионных картофельного и кукурузного крахмалов в соотношении 1 : 1	16,9	12,5	18,9	7,9
– крахмальной патоки	17,1	11,8	23,4	7,7
– ржаной муки	16,5	12,4	19,2	8,5
– картофельной муки	16,2	9,3	13,4	6,5
– картофельной мезги	16,5	10,2	15,2	7,8

Объяснить повышение физико-механических показателей ДСтП при введении в состав связующего природных крахмалов и подвергнутых экструзии можно с привлечением рентгенофазового анализа. Известно, что для крахмала характерна аморфно-кристаллическая структура [6]. На рис. 2 приведены дифрактограммы экструдированных картофельного 2 и кукурузного 3 крахмалов. Для сравнения здесь же представлена рентгенограмма природного картофельного крахмала 1. Из рис. 2 видно, что рентгенограммы экструдированных образцов картофельного 2 и кукурузного 3 крахмала являются размытыми. Дискретные максимумы, характерные для рентгенограммы нативного образца 1, на дифракционных кривых 2 и 3 отсутствуют, что свидетельствует о разрушении кристаллитов исходных природных крахмалов в процессе экструзии. Действительно, на обеих рентгенограммах экструдированных образцов (кривые 2 и 3) проявляется только аморфное гало, обусловленное диффузным рассеянием от неупорядоченной фазы композита. Из представленных на рис. 2 данных видно, что рентгенограммы принципиально не отличаются, и поэтому существенного различия в физико-механических показателях плит не было зафиксировано.

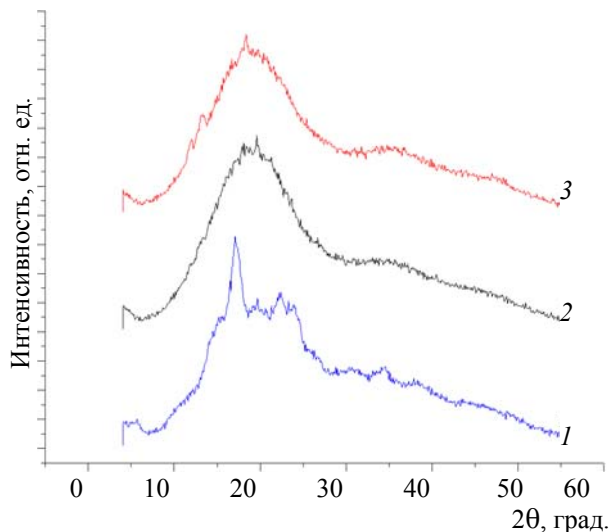


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы крахмалов:
1 – картофельного; 2 – экструдированного картофельного; 3 – экструдированного кукурузного

Известно, что на экологическую безопасность ДСтП оказывают влияние катализаторы отверждения карбамидо-формальдегидного связующего [1]. Процесс его отверждения – это образование поперечных сшивок между макромолекулами в результате взаимодействия метилольных групп между собой и водородом амидной группы.

Скорость протекания реакции отверждения многократно возрастает в кислой среде [5]. Поэтому для отверждения КФО используют минеральные и органические кислоты, соли кислот с неорганическими и органическими основаниями, напрямую понижающие pH олигомера или образующие кислоты в его среде. На предприятиях Республики Беларусь, производящих ДСтП, в качестве отвердителей карбамидо-формальдегидных олигомеров используют латентные катализаторы – сульфат или хлорид аммония. Однако они не могут в полной мере обеспечить получения древесных плит класса эмиссии E1. Поэтому нами были проведены исследования в направлении выбора более эффективного катализатора отверждения, способного повысить экологическую безопасность плит. В этом качестве использовали хлориды и сульфаты алюминия, которые, по нашему мнению, позволят связать реакционно-способные группы КФО с образованием более устойчивых углерод-углеродных связей и увеличить скорость реакции отверждения. В составе отвердителей был использован акцептор формальдегида – карбамид.

Исследовали влияние катализаторов отверждения на показатели качества ДСтП. Использование смесей было обусловлено тем, что индивидуальные хлориды и сульфаты алюминия обеспечивали высокую скорость отверждения связующего, превышающую скорость технологической линии. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2
**Влияние катализаторов отверждения
на экологическую безопасность
и физико-механические показатели ДСтП**

Показатели качества ДСтП	Вид катализатора отверждения		
	Хлорид аммония	Смесь хлоридов аммония и алюминия	Смесь сульфатов аммония и алюминия
Плотность, кг/м ³	633	647	636
Влажность, %	7,5	7,3	7,5
Разбухание, %	35,3	37,1	36,9
Предел прочности при изгибе, МПа	7,8	9,6	10,0
Выделение свободного формальдегида, мг/100 г плиты	12,8	10,0	7,9

Из табл. 2 видно, что отверждение связующего смесью сульфатов аммония и алюминия

позволит повысить физико-механические показатели на величину от 25 до 30% и достичь стабильности по показателю «экологическая безопасность» (класс эмиссии E1).

Положительные результаты представленных исследований подтвердились в промышленных условиях работы цеха ДСП ОАО «Витебскдрев» (акт № 10 о выпуске опытных партий древесностружечных плит от 20.10.2009 г.). Установлено, что наилучшие показатели качества плит обеспечиваются при использовании в составе связующего картофельного крахмала и отвердителя, включающего смесь сульфатов алюминия и аммония в массовом соотношении 8 : 10, и карбамида с расходом 2,14% к массе абс. сух. КФО.

Заключение. На экологическую безопасность ДСтП крахмал и крахмалсодержащие продукты оказывают положительное влияние независимо от их вида (природные и/или экстракционные крахмалы и крахмалсодержащие продукты). При этом появляется возможность снижения расхода КФО на величину до 15% при сохранении физико-механических показателей ДСтП на уровне требований действующих межгосударственных стандартов. Эффект от применения крахмалов и крахмалсодержащих продуктов может быть усилен за счет использования в качестве отвердителя соединений алюминия кислого характера. Данные ла-

бораторных исследований прошли опытно-промышленную проверку и могут представить интерес для производителей ДСтП Республики Беларусь.

Литература

1. Мелони, Т. Современное производство древесностружечных и древесноволокнистых плит / Т. Мелони. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 414 с.
2. Шайберт, В. Древесностружечные плиты / В. Шайберт. – М.: Гослесбумиздат, 1961. – 52 с.
3. Анохин, А. Е. Экологические аспекты производства и применения карбамидо-формальдегидных олигомеров в деревообрабатывающей промышленности / А. Е. Анохин. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1991. – С. 2–9.
4. Сенчуров, К. Т. Мировое производство древесностружечных плит / К. Т. Сенчуров. – М.: Деревообрабатывающая пром-сть. – 1971. – № 9. – 43 с.
5. Комаров, А. Ю. Технология древесностружечных плит на основе невакуумированных карбамидо-формальдегидных смол, модифицированных гликолями: дис. ... канд. техн. наук / А. Ю. Комаров – М.: МГУЛ, 1999. – 177 с.
6. Ловкис, З. В. Технология крахмала и крахмалопродуктов / З. В. Ловкис, В. В. Литвяк, Н. Н. Петюшев. – Минск, 2007. – 190 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 676.2.012.2.088

А. В. Костюкевич, аспирант (БГТУ); П. А. Чубис, ассистент (БГТУ); А. А. Драпеза, аспирант (БГТУ); Н. В. Черная, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СОДЕРЖАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДСЕТОЧНОЙ ВОДЕ

Применение бинарных систем вспомогательных химических веществ позволяет снизить содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде, образующихся в процессе изготовления бумаги и картона. Результаты исследований указывают на зависимость эффективности применения бинарных систем вспомогательных химических веществ от фракционного состава волокнистых полуфабрикатов и средневзвешенной длины их волокон. Применение бинарных систем вспомогательных химических веществ, действующих по механизму «мостик – мозаика», приводит к снижению содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех рассмотренных волокнистых полуфабрикатов.

Application of auxiliary chemical additives systems is allow to decrease the sewage pollutions level producing during the paper and cardboard manufacturing. Results of researches testify to essential influence of fractional structure of raw material stock and its length on the auxiliary chemical additives systems effectiveness. It is shown, that sewage pollutions level can be improver be using of auxiliary chemical additives systems with different component structure and flocculation mechanism. It is achieved by management of such major factors of flocculation process as molecular weight and degree of a cationic activity of polymer.

Введение. В настоящее время в производстве большинства видов бумажной и картонной продукции применяются гидрофобизирующие, упрочняющие и отбеливающие химические добавки, а также широкий спектр наполнителей, обладающих различными свойствами и составами. Все названные вещества относятся к классу функциональных химикатов и применяются для придания готовой продукции требуемых свойств [1].

Применение функциональных химикатов практически всегда требует использования вспомогательных химических веществ для контроля отложений, повышения скорости обезвоживания, удержания волокна, мелштоффа и частиц наполнителя, проклеивающих и упрочняющих веществ. Кроме того, их использование позволяет обеспечить стабильные условия формирования бумажного и картонного полотна, способствует совместимости химикатов и позитивному синергизму их действия. Такие вспомогательные химические вещества относятся к классу процессных химикатов.

Сокращение запасов возобновляемого древесного сырья, увеличение спроса на высококачественные виды бумаги картона, а также возрастающая конкуренция между производителями подталкивает их к расширению спектра используемых функциональных химикатов, а также к применению более дешевого макулатурного сырья и древесной массы. При этом для получения конкурентоспособной продукции необходимо увеличение скорости работы бумаго- и картоноделательных машин и переход к использованию замкнутого цикла водооборота на предприятиях [2].

Все это вызывает рост содержания загрязняющих веществ в оборотных водах предпри-

ятия, что приводит к снижению эффективности применения функциональных химикатов, уменьшению скорости бумаго- и картоноделательных машин и удалению с подсеточной водой компонентов бумажной массы (мелкое волокно и мелштофф).

Поэтому ведущие отечественные и зарубежные предприятия испытывают потребность в более совершенных процессных химикатах, способных уменьшить негативные последствия от применения волокнистых полуфабрикатов с высоким уровнем содержания мелштоффа и повышения замкнутости водооборота на производстве.

Данные тенденции привели к возрастающему использованию бинарных систем вспомогательных химических веществ (БСВХВ), представляющих собой комбинации катионных полиэлектролитов с микрочастицами (коллоидный кремний, бентонит) или анионных полиэлектролитов с высокоэффективными электролитами на основе солей железа и алюминия [3–8].

Целью данной работы являлось изучение влияния БСВХВ на уровень загрязнения подсеточной воды, образующейся в процессе изготовления бумаги и картона из волокнистого сырья с повышенным содержанием мелштоффа.

Основная часть. Для получения более полного представления о воздействии БСВХВ, отличающихся составом и механизмами действия [1, 9], на содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов, было проведено исследование фракционного состава, средневзвешенной длины волокна и значения рН волокнистых суспензий.

Поэтому на первом этапе работы в качестве объектов исследования были выбраны 1%-ные волокнистые суспензии, полученные из целлюлозы сульфитной бленной хвойной (ГОСТ 3914-89), сульфитной бленной лиственной, сульфатной бленной хвойной (ГОСТ 9571-89), термомеханической древесной массы (ГОСТ 50068-92), изготовленной с применением RTS-технологии, а также макулатуры белой марки МС-1 (ГОСТ 10700-97).

Приготовление 1%-ных суспензий пяти волокнистых полуфабрикатов проводилось путем их роспуска в дистиллированной воде с последующим размолом в лабораторном ролле до 40° Шоппера-Риглера. Для определения фракционного состава применялся фракционатор типа Bauer McNett со следующим набором сеток: сетка с 16 нитями на линейный дюйм (отверстие 1,19 мм), с 30 нитями на дюйм (0,595 мм), с 50 нитями на дюйм (0,297 мм) и со 100 нитями на дюйм (0,149 мм). Результаты исследования фракционного состава волокнистых полуфабрикатов, средневзвешенной длины волокон и значения рН для 1%-ных волокнистых суспензий представлены в таблице и на рис. 1.

Второй этап работы был посвящен изучению влияния БСВХВ различного состава на содержание растворенных (компоненты БСВХВ, не вступившие во взаимодействие с волокном и мельштоффом) и взвешенных (волокнистая мелочь и мельштофф) загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов. В качестве объектов исследования были выбраны четыре БСВХВ, отличающиеся составом и механизмом действия [9].

Первые две системы представляли собой сочетания полиоксихлорида алюминия (ПОХА) $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ в виде товарного продукта «РАХ-18» (основность 42%, содержание Al_2O_3 17%) и полиакриламидов (АПАА) со слабой и средней анионной активностью (сополимер акриламида с акрилатом натрия и сополимер акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфонатом натрия соответственно) [9, 10] в виде товарных продуктов «Praestol 2515» и «Praestol 2530». Молекулярный вес обоих АПАА составлял около 14 млн. г/моль. Количество неионогенных амидных и диссоциирующих групп в «Praestol 2515»

(«Praestol 2530») составляло от 0 до 25% (от 25 до 50%). БСВХВ на основе «РАХ-18» – «Praestol 2515» и «РАХ-18» – «Praestol 2530» должны способствовать прохождению процесса флокулообразования по изученному [2–11] механизму «мозаика – мостик».

Следующие две системы БСВХВ представляли собой сочетания катионных полиакриламидов (КПАА) со средней и сильной катионной активностью (сополимер акриламида с N,N-диэтиламиноэтил-метакрилатом и его четвертичной солью) в виде товарных продуктов «Praestol 650 BC» и «Praestol 852 BC» и бентонита в виде товарного продукта «Altonit SF White» (монтмориллонит кремнекислый с содержанием кремния). Молекулярный вес «Praestol 650 BC» («Praestol 852 BC») составлял около 6 млн. г/моль (9 млн. г/моль), количество неионогенных амидных и диссоциирующих анионных групп находилось в пределах от 25 до 50% (от 50 до 100%). БСВХВ на основе «Praestol 650 BC» – «Altonit SF White» и «Praestol 852 BC» – «Altonit SF White» должны способствовать прохождению процесса флокулообразования по изученному [5–11] механизму «мостик – мозаика».

В рамках проведенного нами исследования были использованы следующие расходы компонентов БСВХВ: КПАА и АПАА – 0,01%, бентонит – 0,02%, ПОХА – 0,2 % от а. с. в. В каждой части исследования влияния четырех БСВХВ с известными [1–11] механизмами действия «мозаика – мостик» и «мостик – мозаика» на содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде первая серия опытов проводилась с чистыми волокнистыми суспензиями.

Для определения содержания взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» («Ernst Naage», Германия) из 1%-ных волокнистых суспензий, в которые предварительно вводили оба компонента каждой БСВХВ, изготавливали образцы бумаги с массой метра квадратного 70 г. После изготовления каждого образца из декельного ящика листоотливного аппарата отбирали 400 мл подсеточной воды и проводили ее фильтрование через бумажный фильтр «черная лента» при помощи колбы Бюхнера, воронки Бунзена и вакуум-насоса.

Показатели качества волокнистых полуфабрикатов

Показатель	Вид волокнистого полуфабриката				
	Сульфитная хвойная целлюлоза	Сульфитная лиственная целлюлоза	Сульфатная хвойная целлюлоза	Термомеханическая древесная масса	Макулатура белая МС-1
рН	8,16	8,52	7,40	7,54	8,24
Средневзвешенная длина волокна, мм	2,2	1,0	2,5	1,8	1,0

Бумажный фильтр был предварительно высушен до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C и взвешен на аналитических весах. После фильтрования фильтр вместе с взвешенными веществами высушивали до постоянной массы и взвешивали. По разности масс фильтров после и до фильтрования находили содержание взвешенных веществ в подсеточной воде. Для определения содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде 40 см³ фильтрата, отобранного при определении содержания взвешенных веществ, переносили в предварительно взвешенный стеклянный бюкс и помещали в сушильный шкаф. После испарения жидкости бюкс высушивали до постоянной массы и взвешивали. По разности массы бюкса после высушивания и пустого бюкса определяли количество растворенных в подсеточной воде веществ.

Результаты исследований влияния БСВХВ различного состава на содержание взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов, представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Анализ представленных на рис. 1 данных показывает, что наибольшее содержание мелко-волокнистых фракций характерно для сульфитной лиственной целлюлозы и макулатуры белой. При одинаковой средневзвешенной длине волокон (практически в два раза меньшей, чем у хвойных целлюлоз и древесной массы) оба волокнистых полуфабриката отличаются повышенным содержанием фракций, удерживаемых на сетке 30 меш с размером отверстий 0,595 мм и прошедших через сетку 100 меш с отверстиями размером 0,149 мм (мельштофф).

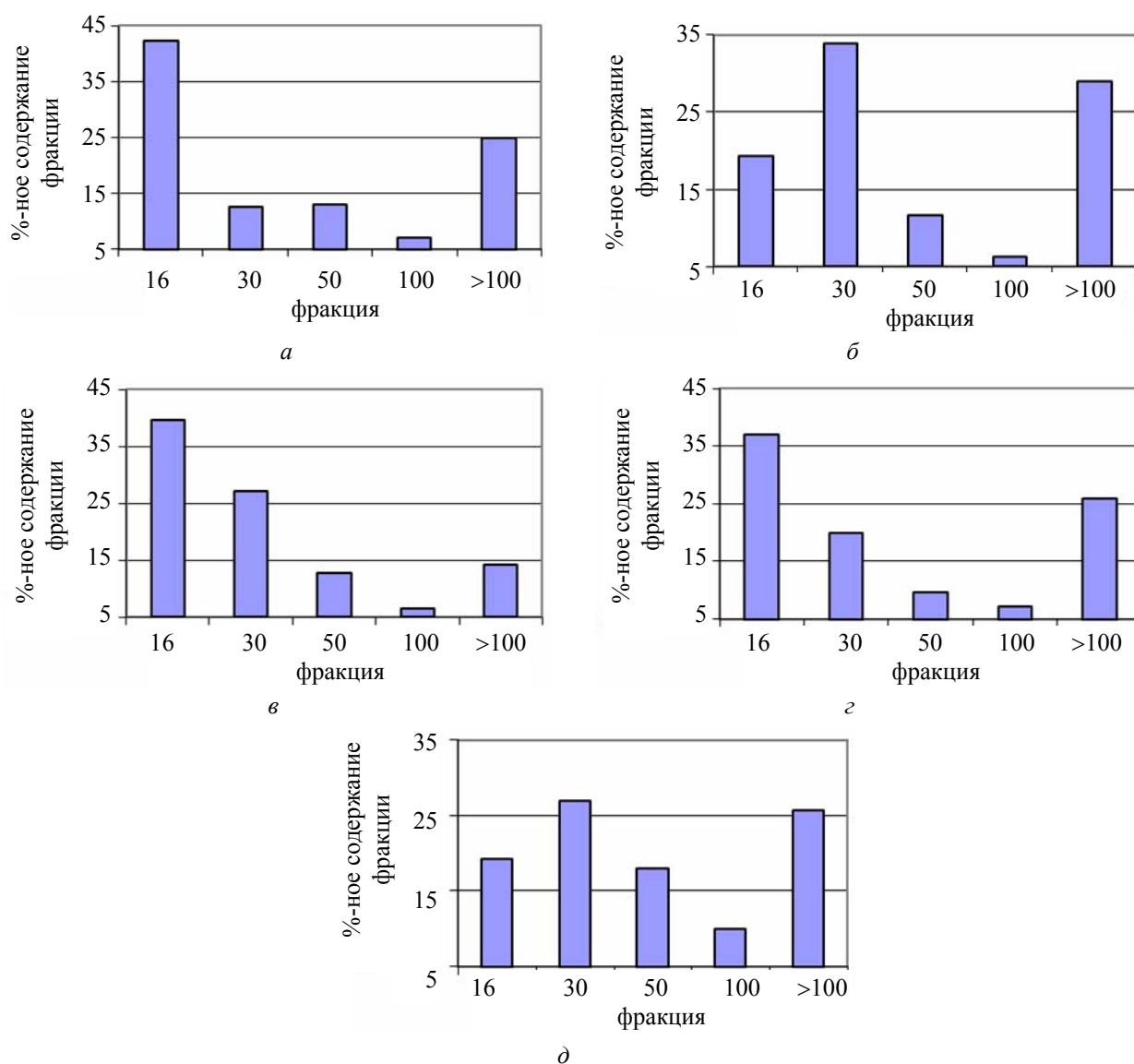


Рис. 1. Фракционный состав волокнистых полуфабрикатов: а – целлюлоза сульфитная хвойная беленая; б – целлюлоза сульфитная лиственная беленая; в – целлюлоза сульфатная хвойная беленая; г – термомеханическая древесная масса; д – макулатура белая

Сульфитная лиственная целлюлоза и макулатура белая имеют похожее распределение остальных фракций, что отчетливо видно на рис. 1, б, д. Фракционные составы сульфитной хвойной беленой целлюлозы, сульфатной хвойной беленой целлюлозы и термомеханической древесной массы похожи между собой и характеризуются максимальным содержанием длинноволокнистых фракций,

которое составляет 42,20, 39,37 и 37,10% соответственно.

Кроме того, сульфатная и сульфитная хвойные целлюлозы, как и термомеханическая древесная масса, имеют сравнительно большую средневзвешенную длину волокон (1,8–2,5 мм), что позволяет отнести их к волокнистым полуфабрикатам с низким содержанием мелковолокнистых фракций.

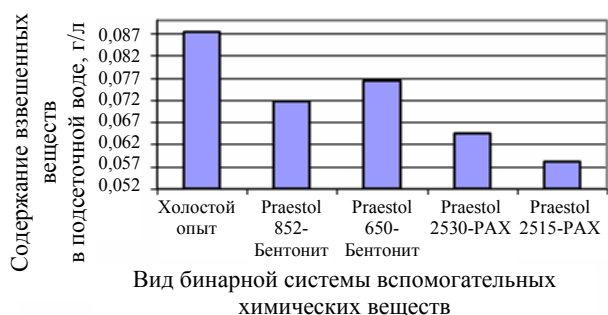


Рис. 2. Содержание взвешенных веществ в подсеточной воде: а – целлюлоза сульфитная хвойная беленая; б – целлюлоза сульфитная лиственная беленая; в – целлюлоза сульфатная хвойная беленая; г – термомеханическая древесная масса

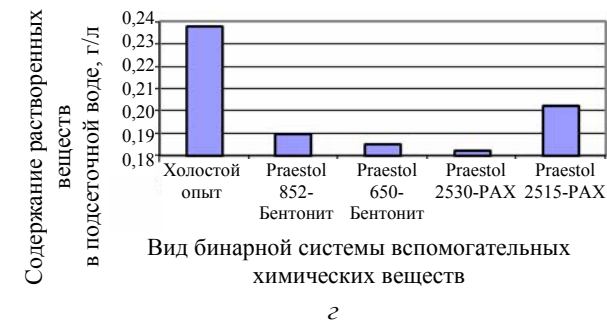
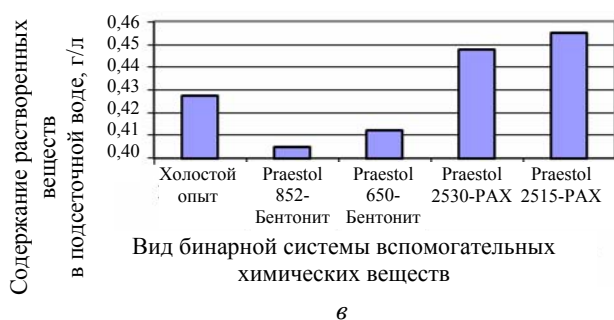
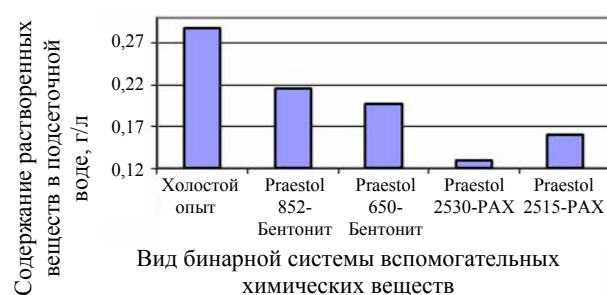


Рис. 3. Содержание растворенных веществ в подсеточной воде: а – целлюлоза сульфитная хвойная беленая; б – целлюлоза сульфитная лиственная беленая; в – целлюлоза сульфатная хвойная беленая; г – термомеханическая древесная масса

При проведении данной части исследования был отмечен нестабильный фракционный состав используемой белой макулатуры.

Для снижения неточности данных, представленных в таблице и на рис. 1, по данному волокнистому полуфабрикату приведено среднее арифметическое десяти измерений, тогда как для получения данных о фракционном составе четырех остальных волокнистых полуфабрикатов представлено среднее арифметическое пяти параллельных измерений. Сульфитная листовая целлюлоза, как и макулатура белая, имеют сопоставимые значения рН 1%-ных волокнистых суспензий, равные 8,52 и 8,24 соответственно.

Принимая во внимание все вышеперечисленное, нами был сделан вывод о целесообразности использования сульфитной листовой целлюлозы вместо макулатуры белой при исследовании влияния БСВХВ на уровень загрязнения оборотных вод, образующихся в процессе изготовления бумаги и картона из макулатурного сырья.

Анализ графических зависимостей, отражающих влияние БСВХВ различного состава на содержание взвешенных загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов, показывает, что в случае сульфитной и сульфатной хвойной целлюлозы использование любой БСВХВ дает положительный эффект (рис. 2, а, в). При этом в обоих случаях более эффективными оказываются БСВХВ, действующие по механизму «мозаика – мостик».

Особенность флокулообразования по данному механизму заключается в том, что положительно заряженный электролит (например «РАХ-18») действует как фиксатор анионных загрязнений в волокнистой суспензии. Фиксация по мозаичному механизму приводит к стабилизации электрокинетического состояния волокнистой суспензии, что является необходимым условием для контроля отложений, повышения скорости обезвоживания, удержания волокон и мельштоффа. Кроме того, стабилизация электрокинетического состояния (ξ -потенциал) позволяет обеспечить стабильные условия формирования бумажного и картонного полотна, обеспечить совместимость химикатов и позитивный синергизм их действия. Вводимый затем анионный полиакриламид повышает удержание компонентов волокнистой суспензии (мостиковый механизм флокулообразования) и способствует устранению фиксированных ионных загрязнений (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , COO^- , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и т. д.) при ее обезвоживании [11, 12].

Высокая эффективность БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», объясняется тем, что сульфитная и сульфатная хвойные целлюлозы, являясь волокнистыми

полуфабрикатами с низким содержанием мелко-волокнистых фракций, мельштоффа и ионных загрязнений [3–6], содержат до 39% длинноволокнистой фракции со средневзвешенной длиной волокон от 2,2 до 2,5 мм. Такие особенности фракционного состава позволяют молекулам АПАА беспрепятственно адсорбироваться на предварительно перезаряженных ПОХА областях поверхности сравнительно длинных волокон, практически полностью удерживая в образующихся флоккулах все компоненты бумажной массы. В данных условиях механизм «мостик – мозаика» оказывается не столь эффективным в связи с тем, что сила связей, образующихся по данному механизму при адсорбции КПАА непосредственно на поверхности волокон, меньше, чем при адсорбции АПАА на покрытой молекулами ПОХА поверхности волокон [2–8].

В случае сульфитной листовой целлюлозы и древесной массы (рис. 2, б, г) наблюдаются практически аналогичные тенденции. Отличие состоит в том, что при применении БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», эффективней оказывается система «РАХ-18» – «Praestol 2530», способная связывать и удерживать в структуре флоккул большое количество мелких волокон и мельштоффа благодаря высокому содержанию ионогенных групп в АПАА. Применение БСВХВ, действующих по механизму «мостик – мозаика», приводит к увеличению содержания взвешенных веществ в подсеточной воде из-за неполного удержания микрочастиц бентонита по причине практически полной нейтрализации катионных групп ПАА большим количеством отрицательно заряженной волокнистой мелочи.

Исследование влияния БСВХВ различного состава на содержание растворенных в подсеточной воде загрязняющих веществ показало, что в случае сульфитной и сульфатной хвойной целлюлозы использование БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», приводит к росту данного показателя (рис. 3, а, в) вследствие неполной адсорбции молекул ПОХА на поверхности волокон по причине их большого гидратированного радиуса в волокнистых суспензиях, характеризующихся низким содержанием мелковолокнистых фракций и ионных загрязнений.

Применение данных БСВХВ в волокнистой суспензии сульфитной листовой целлюлозы, характеризующейся высоким содержанием мелко-волокнистых фракций и ионных загрязнений (рис. 3, б), наоборот, приводит к снижению содержания растворенных веществ, что свидетельствует об эффективности данного вида процессных химикатов.

Применение БСВХВ на основе КПАА и бентонита приводит к снижению содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех рассматриваемых в рамках данного исследования волокнистых полуфабрикатов. БСВХВ на основе «Praestol 650 BC», «Praestol 852 BC» и бентонита должны способствовать протеканию процесса флокулообразования по механизму «мостик – мозаика». Особенность флокулообразования по данному механизму заключается в том, что длинные молекулы КПАА связывают отрицательно заряженные компоненты волокнистой суспензии по мостиковому механизму, в результате чего образуются крупные непрочные флокулы, которые вскоре разрушаются под действием сдвиговых усилий. Затем в волокнистую суспензию вводятся анионные микрочастицы бентонита, что приводит к повторному образованию более прочных и мелких флокул по мозаичному механизму. При этом небольшой размер флокул ускоряет процесс обезвоживания волокнистой суспензии [12–14].

Снижение содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех рассматриваемых в рамках данного исследования волокнистых полуфабрикатов в случае применения БСВХВ, действующих по механизму «мостик – мозаика», вызвано способностью длинных, разветвленных, положительно заряженных молекул КПАА участвовать не только в процессе образования флокул по мостиковому механизму, но и нейтрализовать растворенные анионные загрязнения а также адсорбироваться на поверхности мельштоффа.

Заключение. Изучение влияния БСВХВ на содержание взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде, образующейся в процессе изготовления бумаги и картона из различных волокнистых полуфабрикатов, позволило сделать следующие выводы:

- сульфитная листовенная целлюлоза и макулатура белая характеризуются наибольшим содержанием мелковолокнистых фракций, мельштоффа и ионных загрязнений, тогда как сульфатная и сульфитная хвойные целлюлозы, как и термомеханическая древесная масса, напротив, характеризуются достаточно невысоким их содержанием;

- макулатура белая марки МС-1 идентична по фракционному составу и средневзвешенной длине волокон сульфитной листовенной целлюлозе, поэтому при исследовании влияния БСВХВ на уровень загрязнения подсеточных вод, образующихся в процессе изготовления бумаги и картона из макулатурного сырья, целесообразно использовать вместо нее сульфитную листовенную целлюлозу;

- эффективность воздействия БСВХВ, способствующих прохождению процесса флокуляции по широко изученным [1–11] механизмам «мозаика – мостик» и «мостик – мозаика», на содержание взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде зависит, в первую очередь, от фракционного состава используемого волокнистого полуфабриката;

- использование БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», приводит к снижению содержания взвешенных веществ в случае сульфитной и сульфатной хвойной целлюлозы, тогда как, в случае использования БСВХВ, действующих по механизму «мостик – мозаика», наблюдается снижение содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех применяемых волокнистых полуфабрикатов.

Литература

1. 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.: ГТУРП. – СПб., 2007. – 32 с.
2. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с.
3. Swerin, A. Flocculation of cellulosic fibre suspensions by model microparticulate retention aid systems / A. Swerin, U. Sjödin, L. Odberg // Nordic pulp and paper research journal. – 1993. – № 8 (4). – С. 389–398.
4. Swerin, A. Flocculation and Hoc strength in suspension flocculated by retention aids / A. Swerin, L. Odberg // Nordic pulp and paper research journal. – 1993. – № 8 (1). – С. 141–152.
5. On the mechanism of flocculation by microparticle retention-aid systems / L. Wagberg [et al.] // Tappi. – 1996. – № 79 (6). – С. 157–164.
6. Swerin, A. Shear strength in papermaking suspensions flocculated by retention aid systems / A. Swerin, G. Risinger, L. Odberg // Nordic pulp and paper research journal. – 1996. – № 11 (1). – С. 30–35.
7. Swerin, A. An extended model for estimation of flocculation efficiency factors in multi-component flocculant systems / A. Swerin, L. Odberg, L. Wagberg // Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – № 113. – С. 25–38.
8. Осипов, П. В. Оценка обезвоживания, эффективности полимерных добавок и химического фильтрования в мокрой части БДМ / П. В. Осипов, С. П. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 2. – С. 62–67.

9. Исследование влияния химикатов для флокуляции бумажной массы на процесс формирования бумаги для печати / Л. Г. Махотина [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2002. – № 5–6. – С. 20–27.

10. Осипов, П. В. Воспоминания о будущем: электрокинетический потенциал бумажной массы / П. В. Осипов, Д. Мюнх // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 3–4. – С. 16–20.

11. Метод увеличения удержания волокон в бумаге: пат. 6432271 США, МПК7 D21 Н 11/02 / J. B. Shing, C. Maltesh, J. R. Hurluck; заявитель Nalco Chemical Co. –

№ 09/9774-55; заявл. 15.10.01; опубл. 13.08.02 // Реферативный журнал «Химия». – 2003. – № 8. – С. 14.

12. Полиакриламид / Л. И. Абрамова [и др.]; под общ. ред. Л. И. Абрамова. – М.: Химия, 1992. – 192 с.

13. Куренков, В. Ф. Лабораторный практикум по химии и физике полимеров / В. Ф. Куренков. – М.: КолоС, 2008. – 395 с.

14. Kurenkov, V. F. Handbook of Engineering Polymeric Materials. / V. F. Kurenkov. – Morganville, N. J.: Marcel Dekker, 1997. – 256 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 662.62.017

А. Ф. Буглак, инженер (НИИ ФХП БГУ); Ю. В. Максимук, ст. науч. сотрудник (НИИ ФХП БГУ);
З. А. Антонова, зав. лабораторией (НИИ ФХП БГУ); Е. В. Дубоделова, ст. преподаватель (БГТУ)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ БИОТОПЛИВ

В данной статье представлен сравнительный анализ методов испытаний качественных характеристик (влажности, зольности, теплоты сгорания и насыпной плотности) твердых биотоплив, выпускаемых и используемых в РБ. Обоснована необходимость разработки методик выполнения измерений, адаптированных к европейским стандартам. Установлено, что влажность твердого биотоплива необходимо определять в соответствии с EN 14774, теплоту сгорания – EN 14918, насыпную плотность – EN 15103.

In given article the comparative analysis of test methods of basic qualitative characteristics (moisture, ash, net calorific value, bulk density) for solid biofuels of Belarus is represented. The development of EN-adapted methods of metering is substantiated. It is installed that moisture of solid biofuels necessary to define in correspondence to EN 14774, heat of combustion – EN 14918, bulk density – EN 15103.

Введение. Реализация запланированного к 2012 г. увеличения доли местных топливно-энергетических ресурсов в соответствии с постановлением [1], востребованность в западных странах сырьевых энергоресурсов, экономическая и экологическая целесообразность комплексной переработки сырья, включая отходы, обусловили небывалый ранее в Беларуси «ассортимент» твердых видов топлива. Наряду с давно известными видами местного топлива, такими как торф и дрова, появились новые технологичные биотоплива – щепа, гранулы и брикеты, получаемые из древесного и сельскохозяйственного сырья. Наибольшее разнообразие «ассортимента» твердых биотоплив обусловлено использованием различных отходов: лигнина, соломы, зерноотходов, льнокостры, лузги, фуз и др. Часто используются смесевые виды биотоплива.

Поскольку твердое биотопливо в Беларуси не делится по классам и не требует сертификации, самое важное то, что стоимость топлива фактически зависит от конкретных значений его качественных показателей. Для определения этих показателей требуются соответствующие методики испытаний. Таким образом, методики испытаний приобретают особый статус, т. к. косвенно являются инструментом формирования стоимости топлива. К настоящему времени в Беларуси нет стандартов, определяющих методики испытаний для твердого биотоплива, за исключением торфа и дров. Все испытания проводятся с использованием межгосударственных стандартов, разработанных, главным образом, для топлива твердого минерального, торфа и древесных материалов, которые лаборатории и/или экспериментаторы творчески адаптируют к конкретным видам биосырья. Следует отметить, что большинство этих документов – это жесткие алгоритмы проведения испытаний, не-

разрывно связанные с имевшимися на момент их разработки средствами измерения и испытательным оборудованием. Поэтому строгое применение этих технических нормативных правовых актов (ТНПА) на методы испытаний даже разработанных под конкретные виды топлива (например, ГОСТ 147) затруднительно, поскольку часть представленной в них технической информации устарела.

Основная часть. Основными параметрами, характеризующими качество топлива и энергоэффективность его использования, являются влажность, зольность, низшая теплота сгорания и насыпная плотность. Значение влажности – важный параметр топлива, который для неподготовленных видов биотоплива (щепа древесная, торф фрезерный, лигнин), имеющих высокое содержание воды, становится главным критерием их энергоемкости и стоимости. Так, погрешность при определении влажности топливной щепы в 1%, сжигаемой, например на Вилейской мини-ТЭЦ, равносильна ~ 1,7 % ее стоимости. Поэтому актуально и необходимо проведение сравнительного анализа методов испытаний твердых биотоплив, что позволит выявить имеющиеся проблемы в этой области и предложить пути их решения.

В табл. 1 (№ 1–4) представлены действующие в РБ межгосударственные стандарты по определению влажности твердых топлив. Очевидно, что метрологически и технически сложно обеспечить прямое использование этих документов под имеющееся многообразие твердых биотоплив. Так, часто используемый в технических условиях на различные виды твердого биотоплива ГОСТ 27314 не предусматривает прямое определение влаги в рабочем топливе, предлагая сначала сушку при 40–50°C (внешняя влага), затем дробление до 3 мм и сушку при 105–110°C (влага воздушно-сухого топлива) и т. д.

Таблица 1

ТНПА на методы определения влажности в твердых топливах

Обозначение и наименование ТНПА	Масса навески, размер частиц	Температура сушки, испытательное оборудование
1. ГОСТ 4106-74 Сырье древесное для выработки дубильных экстрактов. Технические условия (п. 3.4)	80÷100 г	(103 ± 2)°С, сушильный шкаф
2. ГОСТ 11305-83 Торф. Методы определения влаги (п. 3.1 для лабораторной пробы)	5÷10 г, 3 мм	(105÷110)°С, сушильный шкаф с отверстиями
3. ГОСТ 17231-78 Лесоматериалы круглые и колотые. Методы определения влажности	сектора из поперечных срезов толщиной 10÷15 мм	(103 ± 2)°С, сушильный шкаф с естественной вентиляцией
4. ГОСТ 27314-91 Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги	Не предусмотрено определение влаги в рабочем топливе методом сушки, а только методом дистилляции	
5. EN 14774.1:2009 Твердые биотоплива. Методы определения содержания влаги. Метод сушки в печи. Ч.1: Содержание общей влаги. Точный метод	300÷500 г 1÷2 кг, от 100 мм	(105 ± 2)°С, сушильный шкаф с принудительным воздухообменом

Конечно, логично использовать ГОСТ 17231 для испытаний влажности древесных брикетов, а ГОСТ 11305 для лигнина, но неясно, как поступать при испытаниях смесевых биотоплив, чем руководствоваться при разрешении спорных ситуаций.

Наиболее распространенным и арбитражным методом определения влажности твердых топлив в лабораторных условиях является сушка на воздухе в определенных и контролируемых условиях [2]. В случаях, когда сушка на воздухе не может быть использована, например, при наличии в пробе значительных количеств летучих веществ, ее разлагаемости и т. д., применяется сушка в вакууме, в азотной атмосфере либо вымораживанием, либо методом дистилляции.

Главной задачей при проведении сушки топлива является обеспечение условий, при которых вода из пробы будет полностью удалена. Основные из них: температура, размер частиц, обеспечение возможности выхода (удаление) влаги и время сушки. Кроме того, параметрами, обеспечивающими удовлетворительную сходимость результатов, являются масса навески и ее однородность. Выбор массы навески напрямую зависит от размеров составляющих ее частиц.

Оптимальной температурой сушки твердого биотоплива по данным [2] является 105°С. Проведение сушки при более высоких температурах для ускоренного определения влаги или

при низких температурах приводит к менее точным результатам или более длительному проведению испытаний, соответственно.

Чем меньше размер частиц, «свободней» и равномерней их распределение по поверхности, тем легче и быстрее будет высыхать проба [2]. Поэтому при определении влажности аналитических проб проблем, как правило, не возникает. Но из разработанных на твердые топлива межгосударственных стандартов неясно, какая должна быть степень измельчения аналитических проб, поскольку полностью раздробить их как уголь до частиц 0,2 мм или торф – до 0,28 мм технически сложно. В этом случае мы предлагаем руководствоваться EN 14775:2009, в котором рекомендуемая степень измельчения для аналитических проб составляет 1 мм и даже 0,5 мм в случаях большого разброса получаемых значений.

Главной сложностью определения влаги в рабочем топливе является то обстоятельство, что при его измельчении, дроблении и т. д. следует учитывать происходящие при этом потери влаги. Для точного определения влажности рабочего топлива желательно такие операции не проводить, за исключением дров, брикетов и т. п.

Эффективность удаления влаги из пробы при испытаниях зависит от технических возможностей испытательного оборудования. Рекомендуемые в межгосударственных стандартах (табл. 1) сушильные шкафы с естественной

вентиляцией не смогут обеспечить удаление значительного количества влаги из параллельно высушиваемых высоковлажных (свыше 40%) проб неподготовленного топлива. Установлено, что для таких проб необходимо использовать только шкафы с принудительной вентиляцией и регулируемым воздухообменом, не позволяющим частицам пробы улетать.

Время сушки – основной параметр, обеспечивающий полное высыхание образца, – контролируется достижением им постоянной массы. Литературные данные [2] свидетельствуют о том, что время сушки до постоянной массы не превышает 24 ч для большинства твердых биотоплив. Для каждого вида или формы твердого биотоплива требуется «своя» продолжительность сушки. Поскольку в межгосударственных стандартах, как правило, указаны конкретные значения времени сушки, они могут быть использованы только под разработанные виды топлива. Оговорки на проведение нескольких контрольных подсушиваний после установленного в стандарте времени сушки для других видов топлива на практике фактически будут означать экспериментальное установление ее необходимой продолжительности. Установлено, что использование «торфяного» ГОСТ 11305 для других твердых биотоплив, в котором контрольные подсушивания каждые 30 мин сопровождаются обязательным охлаждением пробы до комнатной температуры, сомнительно.

Таким образом, можно констатировать многообразие топлив и ограничение применимости методик. Для решения этого несоответствия мы предлагаем использовать EN 14774.1 (табл. 1, № 5), согласно которому определение влажности проводится при 105°C сушкой до постоянного веса. Данный европейский стандарт не оставляет без внимания такие тонкости, как обязательный учет влажности упаковки пробы, взвешивание еще не остывшей пробы, поскольку биотопливо, как правило, гигроскопично, регламентирует использование представительских навесок значительной массы, что позволяет определять влажность крупнокускового биотоплива. Кроме того, согласно требованиям европейских норм, в протоколах испытаний следует сообщать о наблюдаемых отклонениях в процессе их проведения.

Адаптация к требованиям европейских норм должна осуществляться путем разработки методик выполнения измерений (МВИ) с учетом имеющегося в лаборатории оборудования, видов испытываемых топлив, и самое главное, на основании массива экспериментальных данных, что позволит обеспечить достоверность и точность испытаний.

Производственная ситуация на большинстве ТЭЦ, котельных и организаций по заготовке сырья требует более быстрого определения влажности, чем то, которое обеспечивает традиционная сушка в лаборатории. Благодаря развитию современных технологий эта необходимость была реализована в создании новых средств измерений. В настоящее время в Беларуси во многих производственных лабораториях используют различные автоматические анализаторы влажности, которые значительно ускоряют процесс за счет некоторого снижения точности. Применение таких приборов в Беларуси пока не регулируется стандартами, но они допущены к применению в качестве средств измерений, поэтому для регламентации их практического и согласованного с Госстандартом РБ использования требуется разработка соответствующих МВИ.

Практически невостребованными в Беларуси являются различные средства для так называемых on-line измерений влажности твердого биотоплива, распространенные за рубежом и основанные на методах ИК-спектроскопии, радиочастотных, микроволновых измерениях, ЯМР и т. д. [3].

Другим важным показателем топлива является его зольность. Перечень действующих стандартов для определения зольности и условия проведения по ним испытаний приведены в табл. 2. Наиболее существенные отличия связаны с температурой прокаливания, изменяющейся от 525 до 815°C, поскольку с ее увеличением количество образующейся золы для топлива из растительного сырья уменьшается. Экспериментальные исследования влияния температуры, времени прокаливания и степени дисперсности на количество образующейся золы для различных образцов твердого биотоплива представлены нами ранее [4]. Выбор ТНПА на определение зольности в испытательных лабораториях, на наш взгляд, должен быть связан с реальными температурными условиями сжигания топлива.

Теплота сгорания – основной показатель энергоемкости топлива. Для его определения в твердых биотопливах или твердых отходах, используемых в этом качестве, нет специализированных методик проведения испытаний. В мире разработан целый ряд ТНПА для различных видов твердого топлива, в Беларуси действует единственный стандарт – ГОСТ 147, разработанный для твердого минерального топлива. Подробно особенности проведения испытаний и расчетов теплоты сгорания по всем ТНПА, недостатки ГОСТ 147 и предлагаемые решения возникающих несоответствий изложены нами в предыдущей публикации [5].

Таблица 2

ТНПА на методы определения зольности в твердых топливах

Обозначение и наименование ТНПА	Масса навески, размер частиц	Температура, время прокаливания
1. ГОСТ 26226-95 (ISO 5984-78) Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения зольности	0,5÷2 г, не более 1 мм	(525 ± 25)°C, 4–5 ч
2. EN 14775:2009 Твердое биотопливо. Методы определения зольности	1 г, не более 1 мм	(550 ± 10)°C, 2 ч
3. ГОСТ 13979.6-69 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Методы определения золы	5 г, не более 1 мм	(600÷700)°C, 2 ч
4. ГОСТ 11306-83 Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности	1÷3 г, не более 0,28 мм	(800 ± 25)°C, 2 ч
5. ГОСТ 11022-95 (ISO 1171-81) Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности	1÷2 г, не более 0,2 мм	(815 ± 10)°C, 1 ч

Учет количества твердого биотоплива на котельных и ТЭЦ, как правило, проводится в плотных и неплотных метрах. Для расчета этих величин необходимо определение насыпной плотности. Процедура определения насыпной плотности проста и не требует сложного оборудования, но для получения сравнимых результатов целесообразно использовать одну аттестованную методику. В настоящее время существует только ГОСТ 13673 для определения насыпной плотности торфа, основанный на использовании 1 л пурки. Применяемый в нем метод испытаний аналогичен ГОСТ 10840 для зерна. Достоверность проведения испытаний по этой методике для щепы, гранул и т. д. выглядит сомнительной из-за малого объема измеряемого контейнера. Целесообразно использовать европейский стандарт EN 15103, в котором регламентируется использование двух (5 л и 50 л) контейнеров.

Заключение. Для получения достоверных значений качественных характеристик твердых биотоплив, необходимых для учета и контроля топливных энергоресурсов, обязательна разработка специализированных методик испытаний, гармонизированных с требованиями европейских стандартов.

Литература

1. Об установлении заданий по доле местных топливно-энергетических ресурсов в ба-

лансе котельно-печного топлива и признании утратившим силу постановления Совета Министров Республики Беларусь от 30 декабря 2004 г. № 1680: постановление Совета Министров Респ. Беларусь от 07.12.2009 г., № 1593 [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://www.pravo.by>. – Дата доступа: 12.01.2010.

2. Samuelsson, R. Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass / R. Samuelsson, J. Burvall, R. Jirjis // Biomass and Bioenergy. – 2006. – Vol. 30. – P. 929–934.

3. Nystrom, J. Methods for determination of moisture content in woodchips for power plants – a review / J. Nystrom, E. Dahlquist // Fuel. – 2003. – Vol. 83. – P. 773–779.

4. Максимук, Ю. В. Определение зольности твердого биотоплива по различным техническим нормативным правовым актам (ТНПА) / Ю. В. Максимук, З. А. Антонова, В. Н. Куревич // Энергоэффективность. – 2007. – № 5. – С. 10–11.

5. Максимук, Ю. В. Анализ методик и средств измерений для определения теплоты сгорания топлив в Республике Беларусь / Ю. В. Максимук, З. А. Антонова, А. Ф. Сыщенко // Метрология и приборостроение. – 2005. – № 4. – С. 35–41.

Поступила 26.03.2010

УДК 543.3:544.35

С. С. Ветохин, доцент (БГТУ); И. В. Ненартович, мл. науч. сотрудник (БГТУ); А. А. Галиновский, ассистент (БГТУ); И. В. Подорожная, магистрант (БГТУ); Д. Н. Лепехо, аспирант (БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЙ НА ВЕЛИЧИНУ АКТИВНОСТИ ВОДЫ

Данная статья посвящена рассмотрению вопросов, связанных с изучением факторов, которые прямо или косвенно влияют на величину активности воды. В работе приводятся физические основы понятия «активность воды», указаны соответствующие формулы, также описаны процессы, происходящие в пористых наполнителях, показана формула, отражающая влияние на активность воды формы и размера капилляров в пищевых продуктах, показан способ расчета активности воды на основании измерения поверхностного натяжения. Проведены исследования по изучению влияния на величину активности воды таких факторов, как температура окружающей среды и вид пористого наполнителя.

The article is devoted to consideration of the factors, which directly or indirectly influence on the value of water activity. The physical basic of the concept of the «activity of water» is given. The expression calculation is given. Also, the processes occurring in porous substances are described, the formula, which reflects the influence of the form and the size of capillaries in foodstuff on water' activity is shown. The method of water activity calculation based on the measurement of surface tension is developed. The results of the influence of ambient temperature and a kind porous study on water activity value are described.

Введение. Как отмечалось в предыдущих работах [1, 2], активность воды (A_w) имеет важное значение при контроле качества пищевой продукции. Контроль данного показателя предусмотрен в СанПиН 11-63.

Сегодня созданы приборы, позволяющие проводить измерения активности воды в образцах путем измерения точки росы на охлаждаемом зеркале. Основным преимуществом таких приборов являются быстрдействие, точность, легкость в использовании. Однако имеются и некоторые недостатки и особенности измерений активности воды пищевых продуктов. В частности, есть некоторые недостатки и недоработки методики измерений, не учтены и недостаточно изучены все влияющие величины. Поэтому целью исследований было изучение факторов, оказывающих влияние на значение активности воды (вид пористого наполнителя, используемый для жидких образцов, температуры пробы и окружающей среды).

Основная часть. Понятие активности воды выводится из фундаментальных принципов термодинамики и физической химии. В равновесном состоянии химический потенциал μ , Дж · моль⁻¹, выражается следующей формулой:

$$\mu = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{f}{f_0}, \quad (1)$$

где μ_0 – химический потенциал чистого вещества при температуре T (К); R – газовая постоянная (8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹); f – летучесть (ко-

эффициент летучести) или способность вещества к испарению (улетучиванию); f_0 – способность чистого вещества к улетучиванию.

Г. Левис и М. Рендал предложили следующее определение термодинамической активности: «Активность – отношение при данной температуре фугитивности f вещества к его фугитивности f_0 в каком-либо состоянии, которое для удобства принято за стандартное», при этом фугитивность рассматривается как способность вещества к улетучиванию и присуща материалам, давление паров которых в той или иной степени отклоняется от случая идеального газа. Если отклонение от свойств идеального газа не слишком велико, f можно заменить измеренной величиной давления пара. В отношении воды дело обстоит именно так.

При определении активности воды под стандартным состоянием системы обычно понимают пары воды над поверхностью чистого дистиллята при 25°C, находящегося под внешним давлением $p^0 = 0,1$ МПа (при данной температуре давление насыщенных паров воды p_w составляет 0,0031663 МПа). Поэтому уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$\ln f^0 \approx \ln p^0 - \frac{\alpha \cdot p_w}{RT} \Rightarrow f_w^0 = p_w^0 \exp \left(-\frac{\alpha \cdot p_w^0}{RT} \right). \quad (2)$$

Если разложить (2) в ряд и ограничиться только первыми двумя членами (это приближение справедливо, если давление мало), то получим:

$$f_w^0 = p_w^0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha \cdot p_w^0}{R \cdot T} \right) = \frac{(p_w^0)^2}{p_{\text{ideal}}^0}, \quad (3)$$

где p_w – парциальное давление насыщенных паров воды; p_{ideal}^0 – давление паров воды представляемых как идеальный газ.

При более высоких давлениях необходимо учитывать межмолекулярное взаимодействие и применять при расчетах и третий член разложения, что приводит к выражению:

$$f_w^0 = p_w^0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha \cdot p_w^0}{R \cdot T} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot p_w^0}{R \cdot T} \right)^2 \right). \quad (4)$$

Подставляем значение:

$$\alpha = \frac{R \cdot T}{p - V} = R \cdot T \cdot \frac{p_{\text{ideal}} - p}{p \cdot p_{\text{ideal}}}, \quad (5)$$

где p_{ideal} – давление идеального газа, занимающего объем V , и получаем окончательно:

$$f_w^0 = \frac{p_w^0}{2} \cdot \left(1 + \left(\frac{p_w^0}{p_{\text{ideal}}^0} \right)^2 \right). \quad (6)$$

Очевидно, учет поправки следует делать, когда p_w / p_{ideal} существенно отличается от единицы.

Для жидких сред в качестве стандартного принимается состояние, обеспечиваемое чистым растворителем. Для идеальных газов и жидкостей этот случай описывается законом Рауля, в соответствии с которым:

$$Aw = \frac{p_1}{p_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (7)$$

где p_1 и p_0 – парциальное давление паров над раствором и растворителем; n_1 и n_2 – количество молей растворенного вещества и растворителя в растворе.

При наступлении термодинамического равновесия активность воды образца равна относительной влажности воздуха, окружающего образец в герметичной (замкнутой) измерительной камере. Умножение величины активности воды Aw на 100 дает равновесную относительную влажность ERH , %

$$Aw = \frac{p_1}{p_0} = \frac{ERH}{100}. \quad (8)$$

Следуя уравнениям (7, 8), значение Aw должно быть равно молярной доле воды в растворе. Однако на практике имеют место отклонения от этой «идеальной» ситуации. По мнению М. Карелл, эти отклонения вызваны

следующими причинами: не вся вода в продукте является растворителем, не все растворенное вещество находится в реальном растворе (часть его может быть связана с другими компонентами, например, белки могут быть связаны с солями или сахарами), взаимодействия между молекулами растворенного вещества могут вызывать отклонение от идеальной ситуации [3].

Для изучения влияния вида пористого наполнителя на значение активности воды необходимо разобраться с процессами, которые происходят в пористых наполнителях.

О распределении пор в пищевых продуктах по размерам известно мало. Доказано, что большинство пор имеют размер более 10 мкм. Однако по мере удаления воды при $Aw < 0,5$ большая ее часть находится в капиллярах менее 0,1 нм. По значениям γ и θ для чистой воды можно найти, что достоверное снижение Aw происходит только в этих мелких капиллярах. При 100 нм равновесная Aw составляет еще 0,99, при 10 нм $Aw = 0,91$, при 1 нм $Aw = 0,89$. Однако снижения Aw не наступает до тех пор, пока вода не удаляется в такой степени, что возникает поверхность раздела фаз жидкость – пар, а в капиллярах содержится количество воды, достаточное для образования мениска. В результате этого возникает эффект гистерезиса: при десорбции капилляр удерживает воду и снижает Aw в большей степени, чем это происходит при адсорбции, когда капилляры не заполнены.

По мере роста кривизны вогнутой поверхности жидкости давление пара над ней уменьшается. Это означает, что над водными менисками пар становится насыщенным при $p < p_s$ (p_s – давление насыщенного пара), т. е. в капиллярах конденсация пара протекает при более низких давлениях пара по сравнению с его давлением над жидкостью, имеющей плоскую поверхность.

В пищевом продукте имеет значение также трехмерная структура поверхностей для связывания воды путем снижения давления пара. Это чисто физическое влияние формы и размера капилляров в системе. Снижение Aw в этом случае регулируется уравнением Кельвина:

$$Aw = e^{\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \cdot vm}{r \cdot R \cdot T}}, \quad (9)$$

где γ – поверхностное натяжение жидкости; θ – угол контакта жидкости со стенкой капилляра; R – газовая константа; T – температура, К; r – радиус капилляра; vm – молярный объем жидкости.

Обнаружено, что поверхностное натяжение в пищевом продукте очень мало [4, 5].

Установлено, что между показателем активности воды и поверхностной энергией существует аналитическая зависимость.

Работа адсорбции (Дж/моль) определяется формулой Лэнгмюра:

$$A = R \cdot T \cdot \frac{\Gamma}{\delta \cdot C}, \quad (10)$$

где Γ – удельная адсорбция, моль/м²; δ – толщина поверхностного слоя, м; C – концентрация ПАВ в растворе, моль/м³.

С учетом формул (9) и (10), и принимая во внимание то, что $\frac{d\sigma}{dC}$ – поверхностная активность, Дж · м/моль получим формулу расчета показателя активности воды:

$$Aw = \frac{1}{\delta \cdot R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}. \quad (11)$$

Формула (11) применима в том случае, когда растворенное вещество понижает поверхностное натяжение, т. е. адсорбция положительна, в этом случае показатель активности воды положительная величина.

Формула взаимосвязи с учетом теории разности, исходя из позиции, что работа измеряется в Дж/моль:

$$-\frac{\sigma}{\delta \cdot C} = R \cdot T \cdot \ln Aw, \quad (12)$$

где σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; C – концентрация ПАВ в растворе, моль/м³.

Знак минус в формуле (12) показывает понижение поверхностного натяжения при увеличении температуры продукта. Преобразовывая формулу (12), получим расчетное выражение показателя активности воды:

$$Aw = \exp \left[-\frac{\sigma}{\delta \cdot C \cdot R \cdot T} \right], \quad (13)$$

где σ – поверхностное натяжение, Н/м; δ – толщина поверхностного слоя, м; C – концентрация ПАВ в растворе, моль/м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T – термодинамическая температура, К.

Отношение σ / T есть температурный коэффициент поверхностного натяжения, мДж/(м² · К).

Величины поверхностного натяжения и коэффициенты температурного натяжения можно получить экспериментально. Таким образом, вся сложность расчета показателя активности воды сводится к определению толщины поверхностного слоя δ и концентрации ПАВ в растворе. При установившемся процессе можно считать δ и C постоянными величинами, тогда показатель активности воды экспоненциально

зависит от температурного коэффициента поверхностного натяжения. Увеличение температуры приводит к снижению поверхностного натяжения молочного продукта [6].

Таким образом, определить значение активности воды пищевых продуктов можно и расчетным путем. Рассмотрев основные процессы в пористых наполнителях, и принимая во внимание, что за счет смачивания поверхности твердого тела жидкость способна подниматься по капиллярным сосудам, нами были проведены исследования влияния вида наполнителя на величину активности воды.

Экспериментальная часть работы была направлена на определение наиболее подходящего заменителя для целлита (пористого наполнителя для проведения измерений активности воды Aw методом фиксации «точки росы» на зеркальном датчике). Эта необходимость была обусловлена тем, что экспресс-метод определения активности воды с помощью прибора «Roremeter RM-10» не позволяет проводить измерения непосредственно в жидких образцах, и для измерения активности воды в жидкостях ими пропитывают стандартную матрицу (инертный пористый наполнитель). Для проведения многочисленных опытов требуется, соответственно, большое количество целлита, рекомендуемого заводом-изготовителем в качестве наполнителя для данного прибора.

Целлит представляет собой кобальтхром-молибденовый, никелевый сплавы, который по минералогическому составу представлен в основном гематитом. Благодаря своим инертным свойствам, он довольно широко используется в стоматологии (в частности, для изготовления зубных протезов). Производство данного сплава является энергоемким процессом, что обуславливает его высокую стоимость.

Именно эта причина вынуждает нас заменить целлит более доступным и дешевым пористым наполнителем, что позволит провести более тщательные и доскональные исследования. Нами были проанализированы следующие виды наполнителей: порошок целлита; фильтровальная бумага; натуральные ткани (хлопчатобумажная, лен, батист, шерсть); синтетические ткани (искусственный шелк, гризутен, трикотин); смешанные ткани (30% шерсти и 70% PAN).

Данные виды тканей были выбраны исходя из их доступности и стоимости. Все образцы измельчали до порошкообразного состояния. В качестве стандартных жидких растворов использовали насыщенный раствор NaCl и дистиллированную воду. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

В качестве контроля было взято значение активности воды для насыщенного раствора

NaCl с порошком целлита. Все данные сравнивались с табличным значением активности воды насыщенного раствора NaCl (от $A_w = 75,47 \pm 0,14$ при 20°C $A_w = 75,40 \pm 0,13$ при 22°C). Полученные результаты согласуются с табличными значениями активности воды.

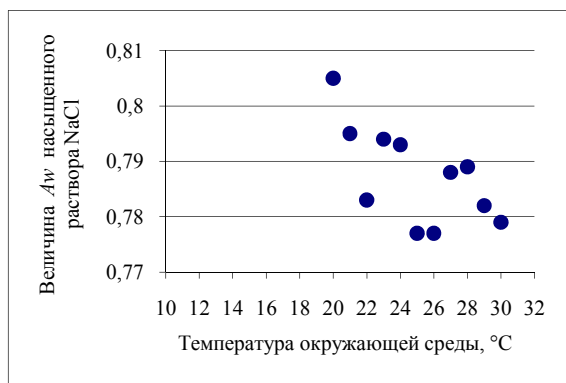
Таблица

Значение активности воды насыщенного раствора NaCl для разных наполнителей

Вид наполнителя	Активность воды, A_w
1. Порошок целлита	0,760
2. Лен	0,751
3. Фильтровальная бумага	0,758
4. Искусственный шелк	0,749
5. Батист	0,752
6. Хлопчатобумажная ткань	0,760
7. Трикотин	0,754
8. Гризутен	0,744
9. Смешанная ткань	0,758
10. Натуральная шерсть	0,748

Также из таблицы видно, что при использовании в качестве наполнителя фильтровальной бумаги, смешанной и хлопчатобумажной тканей были получены наиболее близкие значения активности воды в сравнении с использованием в качестве наполнителя порошка целлита. Также в ходе эксперимента была обнаружено, что натуральные ткани хуже всех смачивались раствором NaCl.

В ходе эксперимента было обнаружено также, что вследствие нагрева прибора и других случайных факторов, стабилизировать температуру окружающей среды с точностью до $0,1^\circ\text{C}$ не представляется возможным при проведении рутинных измерений. Поэтому были проведены эксперименты по изучению влияния на активность воды образца температуры окружающей среды. Результаты измерений представлены в виде диаграммы разброса значений на рисунке.



Зависимость показателя «активность воды» насыщенного раствора NaCl от температуры окружающей среды

При проведении исследований измеряли один и тот же образец на протяжении 6 ч. Температура окружающей среды при этом изменялась от 21°C до 28°C .

При исследовании в качестве жидкой среды дистиллированной воды были получены аналогичные зависимости.

Закключение. Установлено, что имеется возможность определения значения активности воды жидкостей косвенным методом: путем измерений и расчета поверхностного натяжения и коэффициента температурного натяжения.

В ходе проведения эксперимента также было обнаружено, что в качестве инертного пористого наполнителя вместо порошка целлита есть возможность применять более дешевые наполнители (ткани), которые дают сопоставимые результаты.

Подтверждено влияние на значение параметра активности воды температуры окружающей среды.

Литература

1. 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. – Вып. XVII. – С. 236–238.
2. Баранов, Б. А. Теоретические и прикладные аспекты показателя «активность воды» в технологии продуктов питания: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.60 / Б. А. Баранов; СПбТЭИ. – СПб., 2000. – 42 с.
3. Изучение активности воды в жирных молочных продуктах: отчет о НИР (промежут.) / Белорус. гос. технол. университет; рук. темы С. С. Ветохин. – Минск, 2009. – 51 с. – № ГР 20091078.
4. Вода в пищевых продуктах / под. ред. Р. Б. Дакуорта; пер. с англ. – М.: Пищевая пром-сть, 1980. – 376 с.
5. Шершавина, А. А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа: учеб. пособие / А. А. Шершавина. – М.: Новое знание, 2005. – 800 с.
6. Лисин, П. А. Аналитический метод расчета показателя «активность воды» молочных продуктов / П. А. Лисин // Перспективы производства продуктов питания нового поколения: сб. материалов 2-й Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 75-летию фак. технологии молочных продуктов Омского гос. аграрного ун-та, Омск, 22–23 сент., 2005 г. / Омский гос. аграрный ун-т. – Омск, 2005. – С. 82–86.

Поступила 26.03.2010

УДК 637.07:543.555

В. В. Буцкий, доцент (БГТУ); С. С. Ветохин, доцент (БГТУ);
И. В. Ненартович, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И АЛГОРИТМОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ПРИ ПОМОЩИ КОНДУКТОМЕТРИИ

Данная статья посвящена рассмотрению возможности расширения области применения прямой кондуктометрии при контроле качества пищевой продукции на примере молочной промышленности. В статье кратко рассмотрены теоретические основы электропроводности гетерогенных систем, поскольку многие пищевые продукты представляют собой именно такие системы. Проанализированы факторы, которые влияют на значение удельной электропроводности молока и молочных продуктов. Также в статье приведены экспериментальные данные по анализу влияния на удельную электропроводность стадии технологической обработки и поставщика. Предложен вариант контроля качества молока путем контроля удельной электропроводности и составления эталонных графиков.

The article is devoted to consideration of possibility of application broadening in direct conductometry for food control on the example of dairy products. The theory of electrical conductivity of heterogeneous systems is considered in brief. The factors, which influence on specific electrical conductivity of milk and dairy products are analysed. The results of the analysis influence on specific electrical conductivity of stages of technological processes and the supplier are given. The milk quality control method, which is based on specific electrical conductivity measure and standard charts drawing is offered.

Введение. Широкие возможности для контроля качества продукции представляет такой метод электрохимического анализа, как кондуктометрия.

В основу прямой кондуктометрии положен принцип непосредственного измерения электропроводности раствора электролита. Этот параметр определяется легко доступными физическими приборами.

Электрический ток в растворах электролитов возникает в результате движения в противоположных направлениях разноименно заряженных ионов. Электропроводность раствора складывается из электропроводности, обусловленной движением катионов, и электропроводности, обусловленной движением анионов [1, 2].

Основная часть. Многие пищевые продукты представляют собой гетерогенные системы, поэтому рассмотрим теоретические основы электропроводности таких систем.

Поскольку дифференциальные уравнения скалярных и векторных полей для стационарных потоков электрического тока, тепла, электрической и магнитной индукции совпадают, для описания свойств гетерогенной системы применяют термин «обобщенная проводимость», под которой понимается ее электропроводность, теплопроводность и магнитная проницаемость. При этом любое из указанных выше свойств гетерогенной системы описывается одними и теми же формулами. На этом основании формулы, предложенные в разное время для диэлектрической проницаемости гетерогенных систем, могут быть отнесены также и к их электропроводности.

В частности, формула Клаузиуса – Мосотти – Лоренц – Лорентца позволяет найти диэлектрическую проницаемость смеси двух компонентов:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = p_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} + p_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}, \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость смеси; ε_1 и ε_2 – диэлектрическая проницаемость компонентов; p_1 и p_2 – объемные доли компонентов.

Максвелл, рассматривая некоторую среду с удельным сопротивлением ρ_1 , содержащую сферические включения с удельным сопротивлением ρ_2 , вывел формулу удельного сопротивления ρ гетерогенной среды:

$$\rho = \rho_1 \cdot \frac{2 \cdot \rho_2 + \rho_1 + p \cdot (\rho_2 - \rho_1)}{2 \cdot \rho_2 + \rho_1 - 2 \cdot p \cdot (\rho_2 - \rho_1)}, \quad (2)$$

где p – объемная доля включений.

Релей и Рунге предложили формулу для расчета удельной электропроводности гетерогенной системы, содержащей сферические включения. Изучением электропроводности систем, содержащих сферические включения, занимался Винер. Одоевский вывел формулы для обобщенной электропроводности гетерогенных систем:

– для матричной системы с ориентированными кубическими включениями, размещенными в углах простой кубической решетки:

$$\Lambda = \Lambda_1 \cdot \left(1 + \frac{p}{\frac{1-p}{3} + \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1}} \right), \quad (3)$$

где Λ , Λ_1 , Λ_2 – обобщенные проводимости гетерогенной системы, дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно.

– для матричной системы с длинными параллельными призмами:

$$\Lambda = \Lambda_1 \cdot \left(1 + \frac{P}{\frac{1-p}{3} + \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1}}\right). \quad (4)$$

Большое значение имеют фундаментальные опыты Фрике и Морзе по измерению электропроводности сливок. Как известно, частичка молочного жира обладает идеальной сферической формой. Опыты подтвердили справедливость формулы Максвелла с точностью до 0,5%, для объемных концентраций дисперсной фазы до 62%.

Также было обнаружено увеличение электропроводности жидкой гетерогенной системы при ее движении. Есть несколько объяснений данного эффекта. Наиболее распространенной является теория, объясняющая увеличение электропроводности гетерогенной системы при ее движении упорядочением ориентации частиц и их приосевой концентрацией [3].

Таким образом, состав исходного молока влияет на качество готовых молочных продуктов. Содержание сухих веществ в молоке определяет его пищевую ценность и выход готового продукта. Сухие вещества учитываются при нормализации молочного сырья, уточнении параметров технологических процессов, нормативных расходов молока при производстве продуктов с повышенным содержанием сухих веществ. Содержание жира в молоке обуславливает выход сливок при сепарировании, выход продуктов повышенной жирности и консистенцию готового продукта. Содержание белка в молоке является показателем, определяющим выход и консистенцию белковых молочных продуктов. Плотность является, прежде всего, показателем натуральности молока.

Известно, что содержание белка и жира в молоке носит сезонный характер. Заметное уменьшение массовых долей жира и белка в весеннее время года можно объяснить снижением полноценности кормов и изменением обмена веществ, кислотность молока в течение года практически не меняется и остается стабильной [4].

Электропроводность молока и сливок имеет большое теоретическое и практическое значение. По этому показателю можно судить о структурных особенностях вещества, о характере химического взаимодействия между основными компонентами. Величина электропроводности используется для определения того

или иного компонента системы с помощью кондуктометрических датчиков. На этом основан автоматический контроль регулирования основных технологических параметров при выработке сливочного масла.

Молоко и сливки являются ионными проводниками электричества и плохо его проводят. Электропроводность молока изучена С. Петровым, а сливок – Ю. Андриановым. Она обусловлена наличием анионов хлора, катионов калия, натрия, кальция, магния.

Молочный сахар не диссоциирует на ионы и не проводит электрический ток, поэтому тормозит его прохождение в молоке. В литературе [5] приводятся данные о том, что коллоидные частицы белков и жировые шарики электрически заряжены, но из-за больших размеров двигаются медленно и мешают продвижению ионов солей, т. е. практически уменьшают электропроводность молока. Поэтому с повышением содержания жира электропроводность молока понижается. Однако проведенные нами исследования показали, что при разбавлении молока обезжиренным молоком, т. е. при уменьшении жирности, его удельная электропроводность практически не изменяется.

Удельная электропроводность молока сравнительно невелика. Ее значения, по данным различных авторов, колеблются в пределах от 0,40 до 0,60 См/м при температуре 25°C, в среднем же она составляет 0,46 См/м.

Электропроводность молока зависит, главным образом, от периода лактации, физиологического состояния животных, фальсификации сырья и других факторов. Для нормального молока, полученного от здоровых животных, эта величина достаточно постоянная. Молозиво имеет низкую удельную электропроводность, а стародойное молоко, наоборот, высокую – 0,65 См/м. При заболеваниях животных, например при мастите вымени, содержание солей (в первую очередь хлоридов натрия) в молоке повышается, вызывая увеличение удельной электропроводности, которая может достигать 1,30 См/м.

Электропроводность зависит от температуры. Так, повышение температуры на 1°C вызывает увеличение удельной электропроводности на 0,01 См/м, что связано с усилением диссоциации солей и уменьшением вязкости среды. По этой причине чаще всего удельную электропроводность измеряют при стандартной температуре 25°C, для которой приводятся данные в большинстве справочных изданий. В своих исследованиях мы использовали прибор немецкой фирмы Hanna Instruments с автоматической компенсацией температуры к 25°C.

Электропроводность повышается при нарастании кислотности молока и снижается при

разбавлении его водой. Концентрирование молока способствует сначала повышению удельной электропроводности, затем – ее снижению. Это объясняется взаимным влиянием увеличения концентрации и уменьшения диссоциации солей.

Кроме того, электропроводность зависит от вязкости растворителя и его диэлектрической проницаемости [5].

Принимая во внимание все выше сказанное, можно сделать вывод о том, что значение удельной электропроводности индивидуально для молока, полученного от разных поставщиков, от разного времени года и технологической обработки.

У каждого образца будет свой диапазон допустимых значений. Поэтому заранее составив графические зависимости удельной электропроводности для молока от разных поставщиков, мы получим эталонные графики, и в последующем при изменении состава молока, при его фальсификации, можно, измерив значение удельной электропроводности, определить, что состав молока изменен.

Данный метод позволяет получить результат в течение 1 мин, что очень важно для оперативного контроля качества молока, особенно при приемке.

Для подтверждения наших предположений мы провели соответствующие эксперименты. В качестве объектов исследования были выбраны следующие образцы:

- молоко коровье пастеризованное (жирность 3,2%, 3,5%);
- молоко коровье стерилизованное (жирность 3,2%);
- молоко-сырье (жирность 3,5%);
- молоко нормализованное (жирность 4,4%);
- молоко обезжиренное;
- пахта (жирность 0,2%).

Данные образцы были получены от следующих производителей:

- ОАО «ГМЗ № 1», г. Минск;
- ОАО «ГМЗ № 2», г. Минск;
- ОАО «Бабушкина крынка», г. Могилев;
- ОАО «Рогачевский ММК», г. Рогачев;
- ОАО «Вилейский филиал Молодечненского молочного завода», г. Вилейка.

Исследования проводили с помощью настольного кондуктометра немецкой фирмы Hanna Instruments с автоматической компенсацией температуры (к 25°C).

Изучали зависимость удельной электропроводности образцов от количества добавленной воды (фальсификация) и от добавления обезжиренного молока (снижение жирности). Исследования проводились в нескольких направлениях:

– определение удельной электропроводности проб молока одинаковой жирности различных поставщиков;

– определение удельной электропроводности проб молока на разных стадиях технологической обработки.

Исходное значение удельной электропроводности исследуемых проб представлено в табл. 1.

Таблица 1

Удельная электропроводность образцов

Образец	Удельная электропроводность, мСм/см
1. Молоко пастеризованное, жирность 3,2% (ГМЗ № 1)	4,578
2. Молоко топленое, жирность 2,5% (ГМЗ № 1)	4,803
3. Молоко-сырье, жирность 3,5% (г. Вилейка)	4,938
4. Молоко нормализованное, жирность 4,4% (г. Вилейка)	5,115
5. Молоко обезжиренное (г. Вилейка)	5,122
6. Пахта, жирность 0,2% (г. Вилейка)	5,014
7. Молоко пастеризованное, жирность 3,2% (г. Могилев)	4,790
8. Молоко пастеризованное, жирность 3,2% (ГМЗ № 2)	4,590
9. Молоко стерилизованное, жирность 3,2% (г. Рогачев)	4,670

Из таблицы видно, что каждый образец имеет свое значение удельной электропроводности, на которую влияет совокупность факторов, рассмотренных ранее.

В ходе исследований установлено, что добавление обезжиренного молока к образцам, т. е. снижение их жирности, практически не влияет на значение удельной электропроводности (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость удельной электропроводности образцов молока от разбавления обезжиренным молоком

Количество добавленного обезжиренного молока, мл	Удельная электропроводность, мСм/см		
	Молоко-сырье	Пахта	Молоко нормализованное
0	4,980	5,030	5,138
5	4,975	5,023	5,145
10	4,980	5,030	5,138
15	5,023	5,040	5,110
20	5,010	5,043	5,140

Также мы провели исследование образцов молока на разных этапах технологической обработки. Все образцы были предоставлены ОАО «Вилейский филиал Молодечненского молочного завода». Образцы были отобраны от одной партии молока. Результаты измерений удельной электропроводности образцов в зависимости от разбавления водой представлены на рис. 1.

Как видим, все зависимости имеют линейный характер, и все образцы, кроме обезжиренного молока, имеют одинаковый тангенс угла наклона. Кроме того, исходное значение для каждого образца различно. Причем, при нормализации молока (в нашем случае это увеличение жирности) его электропроводность повышается. Об этом свидетельствует и то, что линия для обезжиренного молока и пахты также находится ниже линии для нормализованного молока, имеющего максимальную из всех образцов жирность. Полученные результаты опровергают литературные данные [5], где говорится об уменьшении удельной электропроводности с увеличением жирности. Подобное расхождение предположительно можно объяснить тем, что на значение удельной электропроводности молока влияет также технологическая обработка.

Для проверки данного предположения мы провели исследования молока разной технологической обработки. Были выбраны образцы молока пастеризованного и стерилизованного жирностью 3,2% и образец молока топленого (жирность 2,5%). Результаты измерений представлены на рис. 2.

Как видим, все зависимости для молока одной жирности (стерилизованное и пастеризованное) имеют разное исходное значение

удельной электропроводности, причем также, как и в предыдущем опыте, оказалось, что для менее жирного молока удельная электропроводность имеет более высокое значение. Хотя в дальнейшем при изучении влияния на удельную электропроводность разбавления водой линии для молока стерилизованного и топленого практически совпадают, что подтверждает тот факт, что на данный параметр влияет не только жирность, но и способ и этап технологической обработки.

Рассмотренные результаты подтверждают, что для контроля качества молочных продуктов целесообразно составлять графические зависимости для каждого вида продукта и на разных стадиях технологического процесса. Составив данные графики на основании опытных данных за определенный промежуток времени, можно будет следить не только за качеством продукции, но и за ходом технологического процесса. При выходе значения удельной электропроводности за допустимые границы можно предполагать о разладке технологической операции.

Следующая серия экспериментов была посвящена изучению зависимости удельной электропроводности проб молока одинаковой жирности, изготовленного по одной технологии, но от различных производителей.

Результаты исследований представлены на рис. 3.

Установлено, что все зависимости имеют линейный характер, но, несмотря на примерно одинаковый тангенс угла наклона линий, они имеют разный ход, что подтверждает наше предположение о том, что каждый образец будет иметь свой диапазон допустимых значений удельной электропроводности.

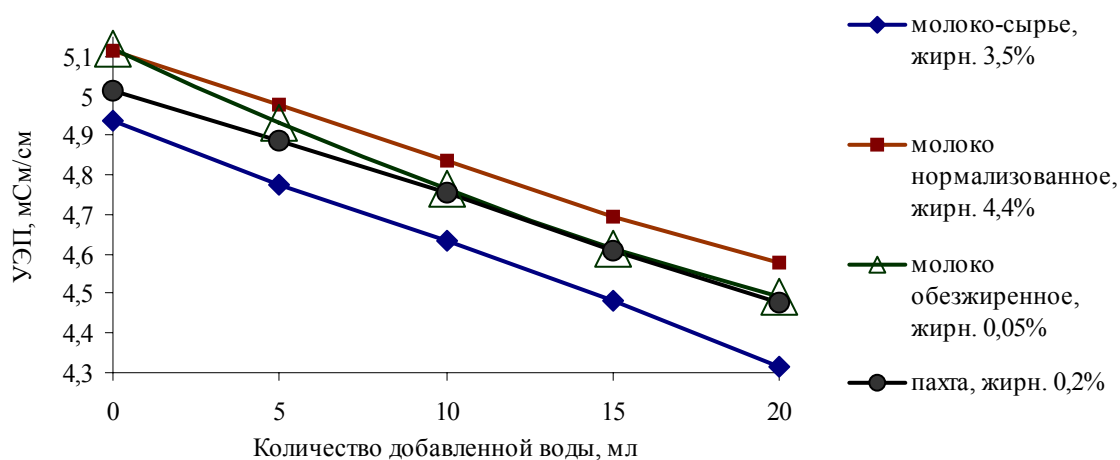


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности образцов молока (предоставленных предприятием) на разных стадиях технологической обработки

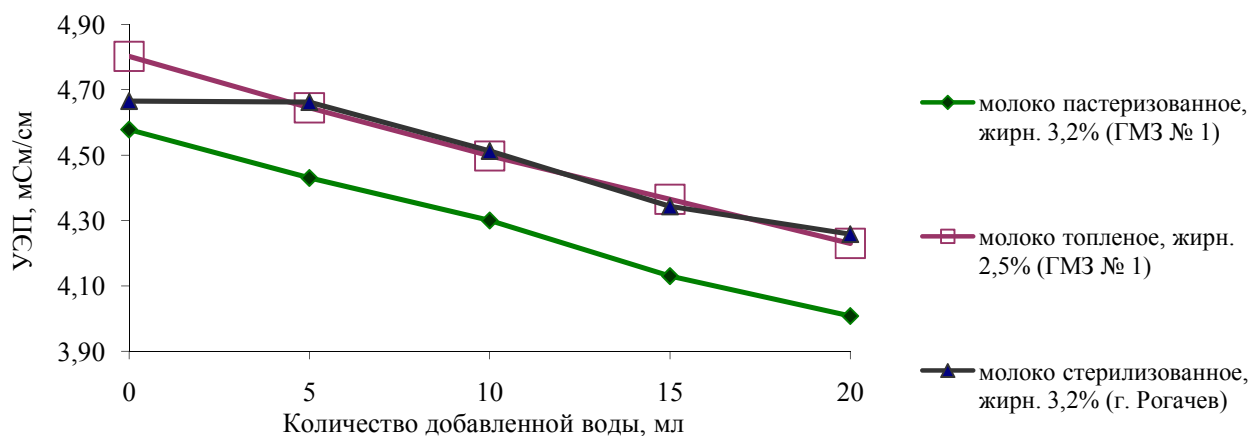


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности образцов молока (приобретенных в торговой сети) с различной технологией изготовления

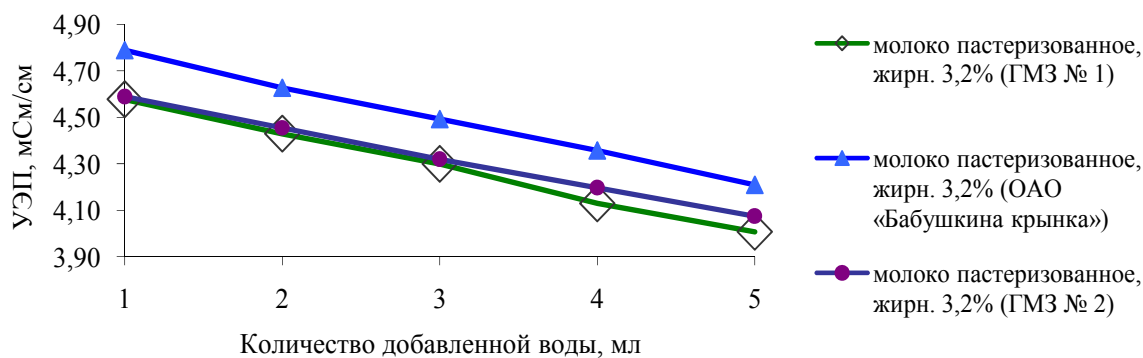


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности образцов молока одинаковой жирности разных производителей

Заключение. В результате проведенных экспериментов установлено, что составив зависимости удельной электропроводности молока от количества разных добавок и, в частности, от разбавления водой на разных этапах технологической обработки, также можно будет сделать вывод о наличии воды больше допустимого значения.

Таким образом, мы предлагаем методику контроля качества молока для предприятий молочной промышленности на основе составления эталонных графиков для каждого поставщика и на каждой стадии технологического этапа с последующим измерением для контроля значения удельной электропроводности молока. Наряду с уже известными контролируемыми параметрами, этот показатель позволит проводить более полный и быстрый контроль качества молока.

Литература

1. Худякова, Т. А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрическо-

го анализа / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 303 с.

2. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – 592 с.

3. Рабинович, Ф. М. Кондуктометрический метод дисперсионного анализа / Ф. М. Рабинович. – Химия, 1970. – 176 с.

4. Качество заготавливаемого молока в Республике Беларусь: материалы IV Международного экологического симпозиума, Новополоцк, 2007 г. / Полоцкий гос. ун-т, Междунар. гос. экологический ун-т им. А. Д. Сахарова; редкол. Н. Л. Белоусова [и др.]. – Новополоцк, 2007. – С. 82–85.

5. Твердохлеб, Г. В. Химия и физика молока и молочных продуктов / Г. В. Твердохлеб, Раманаускас Р. И. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 360 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 664.8:543.613.2

З. Е. Егорова, доцент (БГТУ); А. Н. Никитенко, аспирант (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ВОДЫ В ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Вода является важным компонентом продуктов питания. Активность воды (a_w), являясь интегрированным параметром состояния влаги в продукте, отражает степень участия воды в различных процессах, протекающих в пище. Целью работы было определение величины a_w в растительном сырье и продуктах его переработки: яблоках, яблочных чипсах, моркови и полуфабрикатах из нее, мясорастительных консервах. В результате проведенных исследований показано, что массовая доля влаги в яблоках колебалась от 85,4% до 89,3%, а a_w составляла в зависимости от сорта яблок (0,882–0,965). Также установлено, что на величину a_w яблочных чипсов влияют сортовые особенности растительного сырья, а не технологические приемы. Результаты исследований изменения a_w в процессе переработки моркови свидетельствовали об увеличении данного показателя до значений, оптимальных для развития разнообразных микроорганизмов, в том числе патогенных. Показано, что величина a_w мясорастительных консервов для детского питания в большей мере определяется наличием крахмалсодержащих растительных компонентов, а не видом и количеством мясного сырья.

Water is the important component of food. Integrated parameter of a condition of a moisture in a product is activity of water (a_w) which measurement of size is widely used alongside with definition of the common moisture content. A_w reflects a degree of participation of water in the various processes happening in foodstuff. The purpose of work was definition of a_w in vegetative raw material and products of its processing. In apples, apple chips, carrots and semifinished items from it defined a_w , a mass fraction of a moisture, and in canned food meat-vegetative – a mass fraction of soluble dry substances. A mass fraction of a moisture in apples (85,4–89,3)%, a_w (0,882–0,965). Change of a_w alongside with technological receptions is influenced also with high-quality features of vegetative raw material. The size of a_w meat-vegetative of canned food for a children's meal more depends on structure of vegetative components, than from a kind and quantity of meat raw material.

Введение. Вода является важной составной частью пищи. Пищевой продукт, являясь многокомпонентной системой, содержит влагу, находящуюся в сложной взаимосвязи с его структурными компонентами.

Интегральным показателем состояния влаги в продукте является активность воды (a_w), измерение величины которой широко используется наряду с определением общего влагосодержания. Активность воды отражает степень участия воды в различных процессах, происходящих в пищевом продукте: окислении липидов, меланоидинообразовании, ферментативных и микробиологических превращениях. От уровня активности воды зависит жизнедеятельность микроорганизмов, активность окислительных ферментов, а, следовательно, стабильность пищевых продуктов при производстве и хранении [1].

По мнению ряда зарубежных исследователей (Л. Лейстера, Ф. Веза, Г. Вейсера), измерение активности воды является одним из необходимых видов контроля качества продукции, без которого не может обойтись ни одно предприятие пищевой промышленности [2]. В странах Европы показатель активности воды, наряду с показателями «влажность» (W) и «концентрация водородных ионов» (pH), является обязательным при экспертизе ряда продуктов. В

США определение величины a_w включено в инструкцию по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов [3]. В нашей стране данная характеристика учитывается при обосновании сроков годности некоторых пищевых продуктов [4].

Анализ литературных данных [2, 5–7] показал, что наиболее изучено содержание a_w и ее изменение в продуктах животного происхождения [8, 9]. Сведения об активности воды растительных продуктов ограничены зарубежными исследованиями фруктов, овощей и фруктовых консервов с большим содержанием сахара [10, 11].

Учитывая выше изложенное, а также важность данного показателя для оценки качества и безопасности пищевых продуктов, целью нашей работы было определение величины активности воды в растительном сырье и продуктах его переработки.

Основная часть. Объектами исследований были выбраны следующие продукты растительного происхождения:

- плоды яблок белорусских сортов (Антей, Алеся, Банановое, Вербное, Лучезарное, Антоновка) урожая 2009 г., отобранные из холодильных камер хранения в январе 2010 г.;

- яблочные чипсы, изготовленные по разработанной нами технологии, упакованные в

герметичные пакеты из полимерного материала и хранившиеся 1 мес. в условиях бытового холодильника ($T = 3-5^{\circ}\text{C}$);

– корнеплоды моркови (смесь сортов) урожая 2009 г., хранившиеся в буртах и отобранные в январе 2010 г.;

– полуфабрикаты моркови с технологической линии производства пюреобразных консервов для детского питания;

– новые виды мясорастительных консервов для детского питания семи наименований: «Пюре из говядины с тыквой и манной крупой», «Пюре из моркови, говядины и гречневой крупы», «Пюре из тыквы, картофеля и курицы», «Пюре из печени с картофелем», «Пюре из печени с тыквой и рисовой крупой», «Пюре из моркови, гороха, курицы с гречневой крупой», «Пюре из моркови и тыквы с курицей», произведенные по технологии РУПП «Клецкий консервный завод».

Характеристика некоторых объектов исследований представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сортовые характеристики яблочного сырья [12]

Сорт яблок	Срок созревания, мес.	Срок потребления, мес.
Антей	позднезимний	январь – март
Алеся	позднезимний	февраль – апрель
Банановое	позднезимний	декабрь – май
Вербное	позднезимний	февраль – май
Лучезарное	осенний	ноябрь
Антоновка	зимний	декабрь – январь

Таблица 2

Физико-химические характеристики мясорастительных консервов для детского питания

Консервы	Массовая доля мясной части, %	pH
Пюре из говядины с тыквой и манной крупой	10,0	6,00
Пюре из моркови, говядины и гречневой крупы	10,0	6,06
Пюре из моркови, гороха, курицы с гречневой крупой	10	5,93
Пюре из печени с тыквой и рисовой крупой	22,5	6,03
Пюре из тыквы, картофеля и курицы	10	6,00
Пюре из моркови и тыквы с курицей	10	5,83
Пюре из печени с картофелем	35	6,00

В яблоках, яблочных чипсах, моркови и полуфабрикатах из нее определяли массовую до-

лю (м. д.) влаги высушиванием до постоянной массы в соответствии с ГОСТ 28561-90 [13], в консервах мясорастительных – массовую долю растворимых сухих веществ (м. д. РСВ) по ГОСТ 28562-90 [14].

Определение величины активности воды осуществляли с помощью анализатора активности воды типа Roremeter RM-10 (рис. 1).



Рис. 1. Прибор для измерения активности воды Roremeter RM-10

При проведении измерений в помещении соблюдали следующие условия: поддерживалось постоянство температуры окружающего воздуха ($21 \pm 1^{\circ}\text{C}$) и отсутствие электромагнитных полей, сквозняков, перепадов относительной влажности окружающего воздуха, прямых солнечных лучей.

Исследуемые образцы подготавливали следующим образом. Яблоки, сырую морковь и морковь после паровой очистки нарезали в виде цилиндров диаметром, равным диаметру пластиковой емкости, помещаемой во внутрь измерительной ячейки прибора, и высотой, равной половине высоты указанной емкости. Ломтики яблочных чипсов уменьшали до размера диаметра этой же емкости, укладывали плотными слоями высотой столба, равной $\frac{1}{2}$ высоты пластиковой емкости.

Измельченные полуфабрикаты из моркови, а также консервы для детского питания предварительно гомогенизировали на приборе Big-Mixer 400 в течение 10 мин, а затем заполняли полученной однородной массой измерительную емкость на $\frac{2}{3}$ ее объема, не допуская расслоения продукта. Исследуемые образцы в пластиковой емкости выдерживали в измерительной ячейке прибора 5–7 мин, после чего проводили измерение, которое осуществляли в трехкратной повторности. Для каждого испытания одного и того же объекта исследования готовили отдельные пробы.

Результаты измерений величины активности воды объектов исследования представлены на рис. 2–5 и в табл. 3.

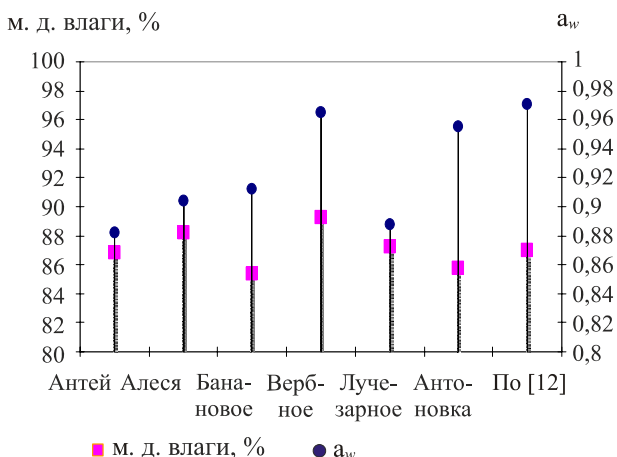


Рис. 2. Активность воды и общее содержание влаги в яблоках белорусских сортов

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что плоды яблок разных сортов и сроков созревания по массовой доле влаги различались незначительно: от 85,4% в яблоках сорта Банановое до 89,3% сорта Вербное, что соотносится со справочными данными [15, 16, 17]. В отличие от влагосодержания, величина активности воды исследуемых плодов изменялась в более широких границах: минимальное значение было определено в яблоках сортов Антей (0,882) и Лучезарное (0,888), а максимальное — в яблоках сорта Вербное (0,965). Полученные данные согласуются с имеющимися в литературе [2, 11].

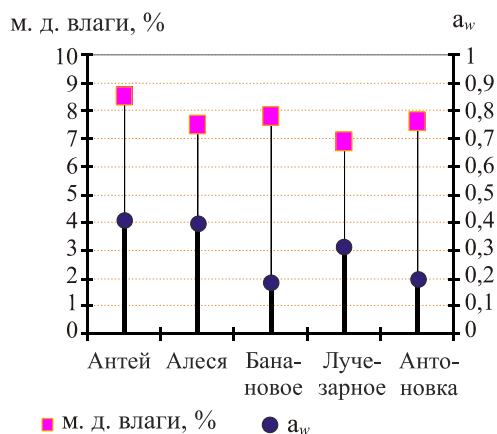


Рис. 3. Активность воды и значение массовой доли влаги в яблочных чипсах, изготовленных из яблок различных сортов

Сравнивая величину активности воды яблок разных сроков созревания (табл. 1, рис. 2), можно отметить, что для позднеспелых сортов характерна, как правило, более высокая величина активности воды, чем для осенних, что может быть использовано для более точной идентификации сорта и определения срока хранения яблок.

Приведенные на рис. 3 результаты определения массовой доли влаги и активности воды чипсов, изготовленных из рассматриваемых нами сортов яблок белорусской зоны произрастания, свидетельствуют о следующем. При незначительном различии в массовой доле влаги (Δ м. д. влаги = 1,6%) колебания значений активности воды составили 0,227. Это указывает на необходимость контроля данного показателя при установлении сроков хранения яблочных чипсов, изготовленных из разных сортов фруктового сырья, и при выборе способа и вида потребительской упаковки для готовой продукции.

Сравнение значений активности воды яблок и чипсов из них (рис. 4) не выявило прямой зависимости между ними. В связи с этим было высказано предположение о том, что на величину данного показателя большее влияние оказывают не технологические приемы получения сухих продуктов, а сортовые особенности яблочного сырья.

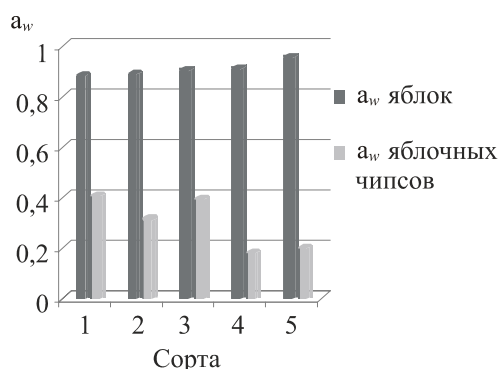


Рис. 4. Сравнительная характеристика активности воды яблок и чипсов из яблок сортов: 1 – Антей; 2 – Лучезарное; 3 – Алесь; 4 – Банановое; 5 – Антоновка

Результаты исследований изменения величины активности воды корнеплодов моркови при переработке их на пюреобразные консервы представлены на рис. 5. Как видно из приведенных данных, такие технологические процессы, как паровая очистка от кожуры, измельчение, бланширование и протирка способствуют увеличению не только массовой доли влаги (с 86,2% до 88,5%), но и показателя a_w (с 0,92 до 0,98). Согласно имеющимся литературным данным [18–22], пищевые продукты с такой активностью воды являются благоприятной средой для размножения как микроорганизмов порчи, а именно: бактерий родов *Pseudomonas*, *Lactobacillus*, дрожжей (*Rhodotolura*, *Pichia*) и некоторых видов плесневых грибов, так и патогенных микроорганизмов, например: бактерий родов *Klebsiella*, *Shigella*, *Salmonella*, *C. botulinum* и др.

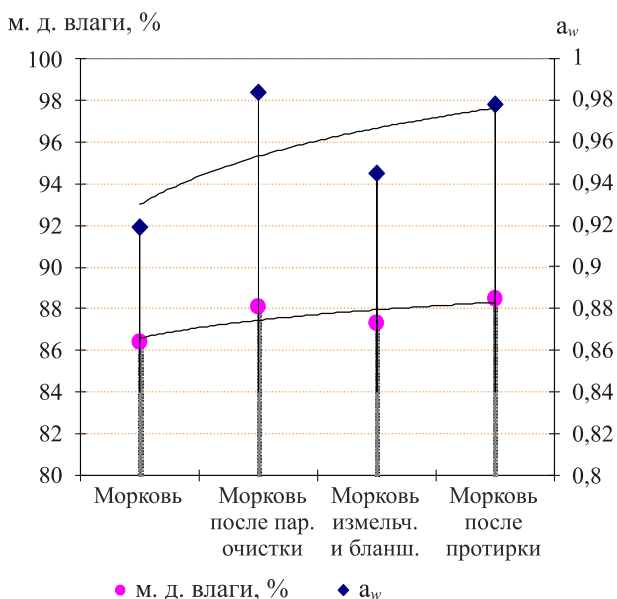


Рис. 5. Изменение активности воды и массовой доли влаги в полуфабрикатах из моркови

Полученные нами результаты подтверждают важность строгого соблюдения санитарно-гигиенических условий производства пюреобразных овощных консервов, а также указывают на необходимость минимизации возможных задержек полуфабриката на технологической линии.

В табл. 3 представлены результаты измерения активности воды пюреобразных мясорастительных консервов для детского питания, которые свидетельствуют о следующем. Несмотря на близкие значения м. д. РСВ (18–22%) исследуемых консервов, величина активности воды данных образцов колебалась в более широком диапазоне (от 0,955 до 0,987). При этом вид и количество мясного сырья (табл. 2) в меньшей степени оказывали влияние на показатель a_w , чем состав растительных компонентов, в частности крахмалсодержащих. Так, в двух видах консервов, содержащих гречневую крупу, величина активности воды составляла 0,985–0,987, а в консервах с картофелем – 0,976–0,977. Вместе с тем консервы, содержащие одинаковое количество говядины (10%), характеризовались a_w , равной 0,978 и 0,985 соответственно, а продукты, в составе которых применялось мясо кур (10%), – 0,987, 0,976, 0,955 соответственно (табл. 2, 3).

Приведенное предположение в определенной степени подтверждается данными зарубежных исследователей, изучавших активность воды консервов, изготовленных из мяса разных видов убойных животных. Согласно ним, величина a_w однокомпонентных консервов разных наименований отличается незначительно: средняя величина a_w консервированной говядины и свинины составляла $0,985 \pm 0,003$ и $0,981 \pm 0,001$ соответственно [1, 3, 7, 11, 18].

Таблица 3

Значения массовой доли растворимых сухих веществ и a_w мясорастительных консервов для детского питания

Наименование консервов	М. д. РСВ, %	Активность воды
Пюре из моркови, говядины и гречневой крупы	20,0	0,985
Пюре из моркови, гороха, курицы с гречневой крупой	18,0	0,987
Пюре из говядины с тыквой и манной крупой	18,0	0,978
Пюре из печени с тыквой и рисовой крупой	22,0	0,962
Пюре из тыквы, картофеля и курицы	20,0	0,976
Пюре из печени с картофелем	18,0	0,977
Пюре из моркови и тыквы с курицей	20,0	0,955

Закключение. На основании результатов проведенных нами исследований можно сделать следующие выводы:

- активность воды яблок белорусской зоны произрастания колебалась в пределах 0,882–0,965 и в определенной мере зависела от сроков их хранения;

- величина активности воды яблочных чипсов стандартной влажности (6,5–8,5%), изготовленных из изученных сортов плодового сырья, равнялась 0,197–0,405 и в большей степени определялась сортовыми особенностями яблок, чем применяемыми технологическими режимами;

- активность воды пюреобразного полуфабриката моркови по сравнению с исходным сырьем увеличилась на 6,1% и равнялась 0,98, что свидетельствует о высокой вероятности развития патогенных микроорганизмов в таких продуктах при условии нарушения санитарно-гигиенического состояния производства и режимов термической обработки овощных консервов;

- величина активности воды пюреобразных мясорастительных консервов для детского питания равнялась 0,955–0,987 и зависела от наличия в составе продукта крахмалсодержащих компонентов растительного происхождения.

Литература

1. Срок годности пищевых продуктов: Расчет и испытание / под общ. ред. Р. Стеле. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.
2. Рогов, И. А. Значение показателя «активность воды» в оценке сельскохозяйственного сырья / И. А. Рогов, У. Ч. Чоманов, А. М. Бражников. – М.: АгроНИИТЭИММП, 1987. – 44 с.

3. Баранов, Б. А. Теоретические и прикладные аспекты показателя «активности воды» в технологии продуктов питания: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.16 / Б. А. Баранов. – СПб., 2000. – 25 с.
4. Государственная санитарно-гигиеническая экспертиза и подтверждение правильности установления сроков годности (хранения), условий хранения продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН 2.3.4.15-18-2005. – Введ. 01.08.99. – Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь: ПолиБиг, 1999. – 218 с.
5. Fellows, P. J. Food processing technology / P. J. Fellows. – Cambridge: Woodhead, 1997. – P. 66.
6. Галстян, А. Г. Активность воды в молочных продуктах / А. Г. Галстян, А. Н. Петров, В. В. Павлова // Переработка молока. – 2002. – № 7. – С. 33.
7. Зонин, В. Г. Современная технология мясных консервированных продуктов / В. Г. Зонин. – СПб.: Профессия, 2008. – 224 с.
8. Huff, E. J. Bovine longissimus muscle tenderness as affected by postmortem ageing time, animal age and sex / E. J. Huff, J. F. C. Parrish // Journal of Food Science. – 1993. – Vol. 58, № 4. – P. 713–716.
9. Crystall, B. B. Composition of New Zealand Lamb as influenced by geographical area, sex of animal and cut / B. B. Crystall, R. J. Winger // Meat Industry Research Institute of New Zealand (M I R I N Z). – 1986. – Publication № 842. – P. 34–36.
10. Cauril, M. Raoult's law water activity and moisture availability in solutions / M. Cauril // Journal of Food Science. – 1983. – Vol. 48, № 2. – P. 648–649.
11. Пищевая химия / А. П. Нечаев [и др.]. – СПб.: ГИОРД, 2001. – 592 с.
12. Солонец, Г. К. Яблоня: биохимический состав плодов / Г. К. Солонец. – Минск: Белорус. дом печати, 1992. – 48 с.
13. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения сухих веществ и влаги: ГОСТ 28561-90. – Введ. 01.07.1991. – М.: Госстандарт, 1990. – 16 с.
14. Продукты переработки плодов и овощей. Рефрактометрический метод определения растворимых сухих веществ: ГОСТ 28562-90. – Введ. 01.07.1991. – М.: Госстандарт, 1990. – 20 с.
15. Химический состав пищевых продуктов. Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / под ред. И. М. Скурихина и М. Н. Волгарева. – М.: Агропромиздат, 1987. – 224 с.
16. Химический состав российских пищевых продуктов: справочник / под ред. И. М. Скурихина, В. А. Тутельяна. – М.: Дели принт, 2002. – 236 с.
17. Химический состав и энергетическая ценность пищевых продуктов: справочник Макканса и Уиддоусона / пер. с англ.; под общ. ред. А. К. Батурина. – СПб.: Профессия, 2006. – 416 с.
18. Advisory committee on the microbiological safety of food (ACMSF). Report on verocytotoxin – producing *Escherichia coli* // HMSO. – 1995. – London.
19. Gould, G. W. Combination and synergistic effects / G. W. Gould, M. V. Jones // Mechanisms of action of Food Preservations. – London: Elsevier Appl. Sci. – 1989. – P. 400–421.
20. Microbial Survival in the Environment / E. Mitscherlich, E. H. Marth. – 1984. – P. 4. – 321 с.
21. Anon. Principles and practices for the safe processing of foods / Anon // Butterworth-Heinemann. – 1991. – Oxford.
22. Leistner, L. Beeinflussung der Sterilität von Fleischkonserven durch Steuerung der Wasseraktivität / L. Leistner, Karan-Djurdjic // Fleischwirtschaft. – 1970. – Vol. 50. – P. 547.

Поступила 26.03.2010

УДК 631.547.1:581.19:633.521

Н. В. Анисимова, науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси);
С. И. Вакула, мл. науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси);
В. Н. Леонтьев, доцент (БГТУ); В. В. Титок, директор (ЦБС НАН Беларуси)

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ФИТИНА И НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФАТА В СЕМЕНАХ СОРТОВ ЛЬНА МАСЛИЧНОГО

Пищевая и нутрицевтическая ценность льна масличного определяется присутствием в составе его семян различных биологически активных компонентов, к числу которых относится фитин. Целью работы является анализ содержания фитина и неорганического фосфата (Pi) в семенах коллекции сортов льна масличного. Выявлена генотипическая изменчивость по изученным показателям. Уровень фитина в льняной муке положительно коррелирует с содержанием Fe, Mn и Zn в озолонном остатке семян и отрицательно с ненасыщенными жирными кислотами. Связи между содержанием фитина и важнейшими показателями продуктивности не обнаружено. Выделены образцы с высоким и более низким содержанием фитина, рекомендованные для различных направлений хозяйственного и селекционного использования.

Food and nutraceutical value of flaxseed is defined by the presence of various biologically active components in its seed. Phytic acid is an antinutritional and a dietary component. Samples with high and low phytin content are intended for different economic and breeding usage. The purpose of work is the analysis of variation of phytin and phosphate (Pi) content in 25 cultivars of flaxseed and to select a sources of high and low phytic content. Statistical estimation revealed genetic variability of the studied parameters. Phytin level positively correlates with the level of seeds minerals (Fe, Mn and Zn) and is negative with polyunsaturated fatty acids. Connection between phytin and the major yield parameters was not revealed.

Введение. Семена льна (*Linum usitatissimum* L.) – важный диетический продукт и биологически активная добавка к пище, источник ценных нутриентов: белка, масла, витаминов, микроэлементов, фитина, пищевых волокон. Смешанная соль фитиновой кислоты (мио-инозитол-1,2,3,4,5,6-дигидрогекса-фосфата) – фитин – это основная форма запасания фосфатных групп и инозитола в семенах и плодах растений [1]. В походящихся семенах на долю фитина приходится от 60 до 90% всего фосфора [2], у льна, например, доля фитина в обезжиренной муке составляет 1,8–3,0%, или ~70% общего фосфора семени [3].

Нутрицевтический статус и биологическая активность фитина неоднозначны. Фосфаты, входящие в состав фитина, не усваиваются организмом человека из-за отсутствия пищеварительного фермента фитазы [4]. Обладая сильными хелатирующими свойствами, фитиновая кислота образует комплексы с микроэлементами пищи, главным образом с K, Mg, Zn, Fe, Cu. Выявлено также, что фитин способен связываться с белком, изменяя конформацию белковой молекулы, тем самым влияя на его ферментативную активность, растворимость и усвояемость. Негативные аспекты воздействия фитина на организм человека и животных способствовали созданию низкофитиновых сортов кукурузы, ячменя, риса и сои [5], развитию технологий тепловых и ферментативных предобработок растительных продуктов.

Наряду с негативным влиянием на усвояемость микроэлементов и белка пищи, фитин

обладает целым рядом благоприятных для живого организма свойств. Он оказывает сильное антиоксидантное действие, способен ингибировать клеточный цикл и увеличивать активность Т-киллеров крови. Терапевтическое применение фитина связано с лечением сахарного диабета, атеросклероза, коронарной недостаточности, почечнокаменной болезни, ВИЧ-1, отравления тяжелыми металлами [1]. Благодаря наличию в молекуле фитина катионов металлов, он снижает в организме уровень холестерина, липидов, сахаров в крови, обладает антиканцерогенным эффектом [6]. Предполагают, что фитин играет важную роль в предотвращении агрегации тромбоцитов и лечении гиперкальциемии [7]. Фитин отличается высокой степенью комплексообразования, и поэтому может быть использован как лечебно-профилактическое средство при отравлении организма ионами металлов. Фитин стимулирует кроветворение, усиливает рост и развитие костной ткани, улучшает деятельность нервной системы при заболеваниях, связанных с недостатком фосфора в организме.

Так как фитин оказывает два противоположных эффекта, являясь антинутриентом с полезными для здоровья физиологическими и фармакологическими функциями, необходимо рассматривать два альтернативных направления селекционного и биотехнологического улучшения пищевых качеств льняного семени. При получении кормов, поскольку утилизация фитина моногастральными животными мини-

мальна, необходима дополнительная подкормка неорганическим фосфатом или добавление в рацион грибной фитазы [8]. Улучшить пищевые качества льняного семени для получения кормов можно также путем генетического снижения содержания фитина в семенах. Для создания же на основе фитина льна различного рода парафармацевтиков (биологически активных добавок, применяемых для профилактики, вспомогательной терапии и поддержки физиологической активности органов и систем) необходимы сорта, напротив, накапливающие высокие дозы данного компонента.

Основная часть. Исходя из вышеизложенного, оценка содержания фитина и неорганического фосфата (Pi) в семенах сортов и сортообразцов льна масличного позволит определить направления их наиболее эффективного использования.

В качестве материала для исследований взята коллекция сортов и сортообразцов льна масличного ИГиЦ НАНБ. Для определения неорганического фосфата был использован метод Лоури-Лопеса в модификации Скулачева [9]. Содержание фитина оценивали по методу, предложенному Lattma и Eskin [10]. Фотомет-

рию растворов проводили при длине волны 660 и 500 нм, для Pi и фитина соответственно (СФ-26, ЛОМО, СССР). Экстракцию и газохроматографическое определение жирных кислот проводили по модифицированному методу Welch на базе БГТУ (Hewlett-Packard 4890D, США). Анализ микроэлементного состава семян льна проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Статистический анализ данных осуществляли в программной среде Statistica 7.0. (StatSoft, США).

В табл. 1 приведены значения основных показателей продуктивности сортов льна масличного. По признаку «масса семени» сорт Mivast достоверно превосходит остальные исследуемые образцы. Крупные семена имеют также сорта Blue Chip, Antares, Raluca, Небесный, у которых масса одного семени статистически достоверно превышает 7 мг. Причем у сорта Blue Chip высокая масса семени сочетается с высоким содержанием в нем фитина, что позволяет рекомендовать этот сорт в качестве возможного источника рассматриваемого компонента.

Таблица 1

**Содержание фитина, неорганического фосфата в семенах льна масличного
и основные показатели продуктивности**

Но- мер	Сорт	Фитин, мкг/г	Pi, мкг/г	Фитин / Pi	Масса семени, мг	Масса семян с растения, г
1	Antares	34,53	2,51	13,76	7,50	0,53
2	Atalante	36,14	3,21	11,26	5,36	0,50
3	Blue Chip	39,47	2,64	14,95	7,56	0,48
4	Glenelg	35,33	2,55	13,85	6,32	0,53
5	Gold Flax	41,27	2,93	14,09	4,94	0,52
6	Deep Pink	34,65	2,57	13,48	4,88	0,42
7	Linota	34,97	2,67	13,10	4,86	0,31
8	McGregor	36,54	2,64	13,84	5,02	0,67
9	Omega	37,74	2,80	13,48	5,76	0,42
10	Raluca	34,53	2,92	11,83	7,40	0,72
11	Sandra	36,98	1,99	18,58	6,88	0,55
12	Somme	35,93	2,30	15,62	5,38	0,72
13	Воронежский	35,65	2,20	16,20	5,60	0,53
14	K-5627	35,73	2,63	13,59	6,96	0,69
15	K-5827	35,69	2,08	17,16	5,80	0,56
16	ЛМ-1	35,98	2,32	15,51	6,48	0,46
17	ЛМ-2	36,78	2,48	14,83	6,44	0,52
18	Небесный	33,77	2,62	12,89	7,32	0,75
19	SU-1-10	34,05	2,79	12,20	5,34	0,53
20	Cian	32,88	1,87	17,58	6,96	0,41
21	K-2398	32,04	2,59	12,37	5,16	0,39
22	Л-6582	36,94	2,61	14,15	5,80	0,77
23	K-6570	34,77	2,15	16,17	5,78	0,47
24	Flanders	34,37	2,80	12,28	5,18	0,52
25	Mivast	33,09	2,44	13,51	7,96	0,51

Крупносемянный сорт Mivast, напротив, отличается пониженным содержанием фитина. Этот сорт может быть использован в пищевой промышленности и кормопроизводстве, где увеличение доступности фосфора позволит повысить питательную ценность производимого продукта.

Низкие значения массы семени (достоверно ниже 5 мг) отмечены у сортов Linota, Deep Pink, по содержанию фитина эти образцы находятся на среднем уровне. У низколиноленового сорта Gold Flax, также обладающего мелкими семенами (масса одного семени составляет 4,9 мг), выявлено высокое содержание фитина в семени. Это объясняется существованием отрицательной зависимости между содержанием фитина и величиной йодного числа, на которую указывает в литературе [11].

Об общей продуктивности растения льна масличного можно судить по проявлению признака «масса семян с растения». Высокие значения массы семян с растения характерны для сортов и сортообразцов: Л-6582, Небесный, а также Raluca и Somme (выше 0,7 г). Однако по содержанию фитина в муке семян эти формы находятся на среднем уровне, за исключением сорта Небесный.

Нам не удалось обнаружить достоверной корреляции между показателями продуктивности и содержанием фитина (для связи фитина и массы семян с растения $r = 0,105$, для связи фитина с массой отдельного семени $r = 0,121$). Полученные нами результаты согласуются с имеющимися в литературе сведениями. Так, на отсутствие связи между количеством фитина и продуктивностью ($r = 0,027$) указывают авторы статьи [12]. Можно сделать вывод, что факторы, влияющие на урожайность, не влияют на обеспеченность растения фосфором.

В метаболизме прорастающих семян важная роль принадлежит неорганическому фосфату, основным источником которого в семенах является фитин. Поскольку Pi является аллостерическим ингибитором фитазы, логично предположить, что при повышенном исходном соотношении фитин / Pi в глобоидах алейроновых зерен создаются благоприятные условия для активного функционирования этого фермента [13].

В наших исследованиях наибольшая величина признака «содержание Pi» отмечена у сортов Atalante (3,21 мкг/г), а также Flanders, SU-1-10 (2,8 и 2,79 мкг/г, соответственно), наименьшая – в семенах сортов Cian и Sandra (ниже 2 мкг/г). Сравнительный анализ соотношения фитин / Pi показал, что максимальное значение этого показателя обнаружено у тех же сортов, характеризующихся низким содержанием Pi (Cian и Sandra).

В связи с тем, что в инициации метаболических процессов при прорастании семян ключевая роль может принадлежать соотношению фитин / Pi, была проведена оценка регрессионной зависимости между величиной соотношения фитин / Pi в покоящихся семенах и элементами продуктивности у исследуемых генотипов. Наши результаты не показали наличие достоверной коррелятивной связи между этими показателями. Так, коэффициент детерминации (R^2) для пары признаков «фитин / Pi» и «масса семени» составил 0,020, а для показателей «фитин / Pi» и «общая продуктивность растения» – 0,015.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов корреляции между содержанием фитина, Pi, фитин / Pi и основными жирными кислотами.

Таблица 2

Результаты корреляционного анализа содержания фитина, неорганического фосфата и жирных кислот в семенах льна масличного

ЖК	Фитин / Pi	Фитин	Pi
C18:3	–0,06	–0,58*	–0,18
C18:2	0,00	0,62*	0,26
C18:1	0,19	–0,20	–0,27
C18:0	0,07	–0,33	–0,19
C16:0	0,16	0,22	–0,09

Примечание. ЖК – жирная кислота; C18:3 – α -линоленовая; C18:2 – линолевая; C18:1 – олеиновая; C18:0 – стеариновая; C16:0 – пальмитиновая; * – достоверно при $\alpha \leq 0,05$.

Как видно из приведенных данных, высокая положительная корреляция существует между количеством фитина и линолевой кислотой, тогда как связь фитина с α -линоленовой кислотой достоверно отрицательная. Следовательно, содержание фитина статистически значимо связано с жирнокислотным составом льняного масла. Увеличение концентрации фитина сопровождается снижением ненасыщенности жирных кислот и увеличением доли насыщенных кислот в общем количестве масла семени. Уровень фитина также отрицательно связан с общим уровнем фенольных кислот $r = -0,355$ [12]. Следовательно, в семени льна существует обратная связь содержания фитина и других компонентов, обладающих антиоксидантной активностью (полиненасыщенные жирные и фенольные кислоты).

Корреляционный анализ взаимосвязи содержания фитина с важнейшими микроэлементами в семенах льна масличного показал наличие статистически значимых положительных корреляций между фитином и Mn, Fe, Zn. Топографическое картирование распределения индивидуальных микроэлементов выявило ассоциацию с глобоидами только Mn, вероятно, вы-

сокие общие концентрации Fe, Zn в клетках и их связь с ферментами маскируют накопление данных элементов в составе алейроновых зерен. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты корреляционного анализа содержания фитина, неорганического фосфата и микроэлементов в семенах льна масличного

Элемент	Фитин / Pi	Фитин	Pi
Na	0,19	-0,22	-0,30
Mg	-0,10	0,19	0,19
Al	-0,27	-0,04	0,23
K	-0,13	-0,11	0,09
Ca	0,02	0,15	0,01
Mn	0,15	0,56*	0,10
Fe	0,04	0,47*	0,13
Cu	-0,06	-0,03	0,07
Zn	0,04	0,45*	0,14
Mo	0,27	-0,17	0,37

* Достоверно при $\alpha \leq 0,05$.

Заключение. Таким образом, полученные результаты показали значительную генотипическую гетерогенность в содержании фитина, неорганического фосфата и соотношения фитин / Pi в семенах льна масличного, что указывает на потенциальную возможность селекционного изменения этих показателей в разных направлениях с целью повышения пищевой, нутрицевтической или фармакологической ценности льносемени. Выделены образцы с высоким содержанием фитина в семенах (Gold Flax, Blue Chip, Omega), которые, принимая во внимание его полезные свойства для человеческого организма, могут быть рекомендованы к использованию в нутрицевтической и фармацевтической промышленности. Сорта с пониженным содержанием фитина найдут применение в кормопроизводстве. Так, использование в составе кормов для моногастральных животных сортов льна масличного с низким содержанием фитина позволяет значительно увеличить доступность фосфора.

Установлена сопряженность концентрации фитина в семенах с долей ненасыщенных жирных кислот. В случае необходимости получения низкоолеиновых сортов с невысоким содержанием фитина и, напротив, высокоолеиновых, обогащенных фитином, потребуются дополнительные генетико-селекционные исследования для получения заданного сочетания генов. Обнаружены достоверные положительные корреляции фитина с некоторыми микроэлементами (Mn, Fe, Zn).

Литература

1. Dietary roles of phytate and phytase in human nutrition: A review / V. Kumar [et al.] // Food chemistry. – 2010. – Vol. 120. – P. 945–959.
2. Соболев, А. М. Отложение веществ в запас / А. М. Соболев, Л. П. Жданова // Физиол. семян; под ред. А. А. Прокофьева. – М., 1982. – С. 48–101.
3. Bhatti, R. S. Compositional analysis of laboratory-prepared and commercial samples of linseed meal and of hull isolated from flax / R. S. Bhatti, P. Cherdkiatgumchai // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1990. – Vol. 57. – P. 79–84.
4. Holm, P. B. Transgenic approaches in commonly consumed cereals to improve iron and zinc content and bioavailability / P. B. Holm, K. N. Kristiansen, H. B. Pedersen // J. Nutr. – 2002. – Vol. 132, № 3. – P. 514–516.
5. Raboy, V. Progress in Breeding Low Phytate Crops / V. Raboy // J. Nutr. – 2002. – Vol. 132, № 3. – P. 503–505.
6. Raboy, V. *myo*-Inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisphosphate / V. Raboy // Phytochemistry. – 2003. – Vol. 63, № 6. – P. 1033–1043.
7. Thompson, L. U. Potential health benefits and problems associated with antinutrients in foods / L. U. Thompson // Food Res. Int. – 1993. – Vol. 26. – P. 131–149.
8. Oomah, B. D. Phytic acid content of flaxseed as influenced by cultivar, growing season, and location / B. D. Oomah, E. O. Kenaschuk, G. Mazza // J. Agric. Food Chem. – 1996. – Vol. 44. – P. 2663–2666.
9. Скулачев, В. П. Соотношение окисления и фосфорилирования в дыхательной цепи / В. П. Скулачев. – М.: Наука, 1962. – 153 с.
10. Lattma, M. A simple and rapid colorimetric method for phytate determination / M. Lattma, M. Eskin // J. Agric. Food Chem. – 1980. – Vol. 28, № 6. – P. 1315–1315.
11. Азаркович, М. И. Мобилизация белка и фитина в алейроновых зернах семян клеверины при прорастании / М. И. Азаркович, М. И. Дмитриева, А. М. Соболев // Физиол. раст. – 1999. – Т. 46, № 3. – С. 410–418.
12. Oomah, B. D. Phenolic acid in flaxseed / B. D. Oomah, E. O. Kenaschuk, G. Mazza // J. Agric. Food Chem. – 1995. – Vol. 43, № 11. – P. 2016–2019.
13. Seed phosphorus and inositol phosphate phenotype of barley low phytic acid genotypes / J. A. Dorsch [et al.] // Phytochemistry. – 2003. – Vol. 62. – P. 691–706.

Поступила 26.03.2010

УДК 631.547:581.19:633.521

Д. В. Галиновский, мл. науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси);
Д. А. Дубарь, магистрант (ИГиЦ НАН Беларуси); А. П. Райский, ассистент (БГТУ);
В. В. Титок, директор (ЦБС НАН Беларуси)

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БИОСИНТЕЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МИКРОФИБРИЛЛ У ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

В работе идентифицированы гены целлюлозосинтаз, которые связаны с формированием волокна в стеблях льна-долгунца. Для идентификации на кДНК матрице, которую синтезировали с использованием общей РНК, выделенной из стеблей льна-долгунца, амплифицировали фрагменты HVRII-области целлюлозосинтаз. Полученные фрагменты сравнивали с *CesA*-генами *Arabidopsis thaliana*. В результате были идентифицированы три гена целлюлозосинтаз – *LusCesA4*, *LusCesA7* и *LusCesA9*. Полученные данные позволяют констатировать наличие экспрессии целлюлозосинтаз класса *CesA4*, *CesA7* и *CesA9* в стебле льна-долгунца на стадии быстрого роста. В работе также предложена методика идентификации HVRII-области целлюлозосинтаз четвертого класса посредством рестрикционного анализа.

We have identified the cellulose synthase genes, which are involved in the fiber formation in fiber flax stems. We compared the HVRII fragments amplified on cDNA matrix, that were synthesized on total RNA extracted from fiber flax stems, with the *CesA*-genes from *Arabidopsis thaliana*. We have found three cellulose synthase genes – *LusCesA4*, *LusCesA7* and *LusCesA9*. We have revealed the existence of expression cellulose synthase genes of the *CesA4*, *CesA7* and *CesA9* classes in fiber flax stems at the rapid growth phase.

Введение. Лен-долгунец является подвидом льна культурного (*Linum usitatissimum* L. subsp. *elongatum*), который как техническая культура длительное время возделывается в Беларуси. Эта сельскохозяйственная культура оптимально приспособлена к нашим климатическим условиям и позволяет получать хороший урожай технического волокна. В результате длительной селекции традиционными способами в Беларуси создано много высокопродуктивных сортов [1]. Получение новых конкурентоспособных сортов невозможно без изучения биологических особенностей наследования и проявления хозяйственно ценных признаков. Общеизвестно, что основным полимером волокна, получаемого из растений льна-долгунца, является целлюлоза, содержание которой может достигать 70% от массы зрелого волокна [2]. Данный полимер в основном накапливается в клетках флоэмы (лубяное волокно), где он откладывается в клеточной стенке [3]. Молекулярные механизмы биосинтеза целлюлозы пока изучены недостаточно, но основной компонент уже определен – это совокупность 36 полипептидов, образующих трансмембранную целлюлозосинтазную розетку. Этот комплекс образует микрофибриллу целлюлозы, состоящую из 36 глюкановых цепей [4]. Успешные молекулярно-генетические эксперименты позволили идентифицировать гены целлюлозосинтаз высших растений (*CesA*-гены) [5]. Геномы высших растений содержат несколько различных *CesA*-генов (например, у арабидопсиса 10, у тополя 17) [6]. До настоящего времени подходы молекулярной генетики остаются наиболее перспективными инструмен-

тами изучения синтеза целлюлозы в высших растениях. В экспериментах на растительных тканях четко показаны две группы генов, кодирующие целлюлозосинтазы, специфически экспрессирующиеся при биогенезе первичной и вторичной клеточной стенки [7], показана ткане- и стадийспецифичность различных *CesA*-генов. На генном уровне различия связаны с экспрессией разных генов целлюлозосинтаз, продукты которых формируют различные «розетки», что влияет на свойства полимера и качество технического волокна, которое напрямую связано с удлинением лубяных клеток и динамикой утолщения вторичной клеточной стенки у этих клеток. Цель настоящей работы заключалась в идентификации *CesA*-генов, которые экспрессируются в стеблях растений льна-долгунца и обеспечивают формирование вторичной клеточной стенки лубяных волокон.

Основная часть. Для идентификации генов целлюлозосинтаз в работе использовали метод, предложенный авторами статьи [8] с некоторыми модификациями. Данный метод основан на особенностях строения целлюлозосинтаз растений. Все CESA протеины обязательно содержат HVRII-домен, называемый еще CSRII-областью. Этот домен консервативен для CESA ортологов и различается у CESA паралогов. Поэтому HVRII-область можно использовать для идентификации членов мультигенного семейства целлюлозосинтаз. Особенности структуры указанных белков обуславливаются нуклеотидной последовательностью генов, в строении которых также можно выделить HVRII-области. Сравнение полученных нук-

леотидных последовательностей HVRП-областей генов целлюлозосинтаз льна-долгунца с последовательностями идентифицированных генов целлюлозосинтаз позволяет идентифицировать данные гены. Поскольку в классификации целлюлозосинтаз в качестве модельного организма приняли *Arabidopsis thaliana*, то первостепенное значение имеет идентичность HVRП-областей с целлюлозосинтазами данного растения [6]. Для идентификации *CesA*-генов необходимо получение нуклеотидных последовательностей HVRП-областей генов целлюлозосинтаз.

В качестве растительного материала отбирали стебли растений льна-долгунца (сорт Блакит, Беларусь) на стадии быстрого роста (40 сут культивирования в открытом грунте). У растений удаляли апикальную часть над точкой слома, все листья, а также корень. 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 HVRП-региона использовали праймеры, предложенные в [8]. 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.

Для клонирования ПЦР-продукта использовали 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, финальная стадия – 10 мин при 72°C. Разделение продуктов ПЦР-реакции осуществляли при помощи электрофореза. В работе использовали метод горизонтального электрофореза в 1%-ном агарозном геле с использованием TAE-буфера.

Секвенирующие реакции проводили с использованием Big Dye™ Terminator v.3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems). Очистку продуктов реакции проводили путем переосаждения с 96% этанолом и ЭДТА, согласно рекомендациям фирмы изготовителя. Секвенирующий электрофорез проводили на ABI Prism™ 310 Genetic Analyzer (Applied Biosystems).

Сопоставление полученных последовательностей с данными, содержащимися в электронных базах данных, осуществляли с использованием электронного ресурса NCBI (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) при помощи программы *nucleotide blast*, алгоритм *discontiguous megablast*.

Из растительного материала выделяли общую РНК, затем с помощью ОТ-ПЦР и прайме-

ров к консервативным доменам, фланкирующим HVRП-область, синтезировали кДНК. Используя в качестве матрицы полученную кДНК, амплифицировали HVRП-область и получили ПЦР-продукт, размером около 600 п. н. После этого клонировали полученный фрагмент в плазмидный вектор в бактериях *E. coli*. В результате скрининга бактериальных колоний отобрали клоны, которые несли плазмиду со вставкой. Наличие вставки в плазмиде и определяли посредством ПЦР. Размеры ПЦР-фрагментов отличались в достаточно широких пределах: 2,5% из отобранных штаммов несли плазмиду с вставкой тяжелее 600 п. н., 87% – несли плазмиду с вставкой около 600 п. н., 10,5% – были со вставкой легче 600 п. н. Далее определяли нуклеотидные последовательности вставок полученных плазмид. На основании полученных результатов более тяжелые и более легкие фрагменты отнесли к артефактам эксперимента, которые не свидетельствуют о полиморфизме HVRП-областей генов целлюлозосинтазы, что дало основание для исключения их из дальнейшей работы.

Получение нуклеотидных последовательностей клонированных фрагментов позволило определить, что наиболее «типичная» вставка, содержащаяся в плазмиде pBS58, составляет 611 нуклеотидов. При анализе нуклеотидных последовательностей размером ок. 600 п. н. оказалось, что они практически идентичны друг другу. При их сравнении с фрагментами, имеющимися в базах данных, наибольшую идентичность (80%) данные фрагменты 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). Поскольку номенклатура генов целлюлозосинтаз опирается на названия данных генов, принятых для *A. thaliana* [6], идентифицированный ген льна-долгунца следует отнести к *CesA4*, хотя его HVRП-область демонстрировала большую идентичность с *CesA1* гибрида *Populus tremula* × *Populus tremuloides*.

При анализе нуклеотидной последовательности HVRП-области плазмиды pBS58 обнаружили сайты узнавания эндонуклеазами *Bam*HI и *Hind*III (рис. 1).



Рис. 1. Рестрикционная карта ПЦР-продукта, амплифицированного на pBS58 со стандартными праймерами к полилинкеру плазмиды pTZ57R (чёрным цветом показаны фрагменты вектора)

Данное обстоятельство может быть использовано для идентификации HVRII-области целлюлозосинтаз четвертого класса методом рестрикционного картирования. Следует также учитывать, что при проведении ПЦР со стандартными праймерами к полилинкеру плазмиды pTZ57R также амплифицируется часть плазмидного вектора, где также содержится по одному сайту узнавания для *Bam*HI и *Hind*III (рис. 1). При гидролизе ПЦР-продукта, содержащего HVRII-область гена *CesA4*, ферментом *Hind*III образуется три фрагмента размером 504, 200 и 61 п. н. При рестрикции ферментом *Bam*HI также образуется три фрагмента, размеры которых 516, 152 и 97 п. н. При идентификации следует также учитывать возможность обратной ориентации вставки внутри плазмиды (рис. 2).

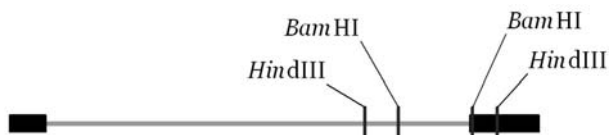


Рис. 2. Рестрикционная карта предполагаемого ПЦР-продукта, амплифицированного со стандартными праймерами к полилинкеру плазмиды pTZ57R при обратной ориентации в сравнении с pBS58 вставки HVRII-области

В таком случае число фрагментов, образуемых при гидролизе ферментом, будет таким же, но изменится их размер. При расщеплении рестриктазой *Hind*III образуются фрагменты размером 513, 191 и 61 п. н. (что очень близко к pBS58), а при использовании *Bam*HI — 561, 107 и 97 п. н. Фрагменты размером 107 и 97 п. н. в 1%-ном агарозном геле обладают близкой подвижностью, поэтому при электрофоретическом разделении продуктов гидролиза при окрашивании геля будут видны две полосы — в области около 550 п. н. и 100 п. н.

При дальнейшем анализе нуклеотидных последовательностей размером ок. 600 п. н. обнаружили две плазмиды (pBS13 и pBS19), вставки которых имели низкую идентичность со вставкой pBS58, а значит существенно отличались по нуклеотидной последовательности от HVRII-области *CesA4*. Анализ HVRII-области, содержащейся в составе плазмиды pBS13, показал 75%-ную идентичность с нуклеотидной последовательностью гена *CesA7* *P. tremuloides* (AY162180.1) и 72%-ную идентичность с *CesA9* из *A. thaliana* (NM127746.1). Нуклеотидная последовательность гипервариабельной области целлюлозосинтазы плазмиды pBS19 обнаруживала 79% идентичность с *CesA2*-геном *P. tremuloides* (AY095297.1) и 74%-ную идентичность с *CesA7* *A. thaliana*, также известным как *Irx3*, (NM121748.3). Все идентифицированные в данной

работе гены целлюлозосинтаз льна-долгунца (*LusCesA4*, *LusCesA7* и *LusCesA9*), которые экспрессируются в стебле, ассоциированы с синтезом вторичной клеточной стенки.

Заключение. При сравнении фрагментов HVRII-области, амплифицированных на РНК, выделенной из стебля льна-долгунца, с геномом *A. thaliana* были идентифицированы три гена целлюлозосинтаз — *LusCesA4*, *LusCesA7* и *LusCesA9*. Первый из них, *LusCesA4*, демонстрировал 67%-ную идентичность с *AtCesA4*, второй, *LusCesA7*, был на 74% идентичен *AtCesA7* и третий, *LusCesA9*, проявлял 72%-ную идентичность с *AtCesA9*. Все идентифицированные гены ассоциированы с синтезом вторичной клеточной стенки. Полученные данные позволяют констатировать наличие экспрессии целлюлозосинтаз класса *CesA4*, *CesA7* и *CesA9* в стебле льна-долгунца на стадии быстрого роста, что свидетельствует о возможности использования анализа гипервариабельных классоспецифических областей *CesA*-генов для данной культуры. В перспективе использованный подход может быть применен для молекулярно-генетической идентификации факторов, определяющих качество формирующегося льноволокна.

Литература

1. Голуб, И. А. Льноводство Беларуси / И. А. Голуб, А. З. Чернушок. — Борисов: Борисовская укрупненная типография имени 1 Мая, 2009. — 245 с.
2. Thermogravimetric analysis of the flax bast fiber bundle / V. Titok [et al.] // Journal of Natural Fibers. — 2006. — Vol. 3, № 1. — P. 35–41.
3. Чернова, Т. Е. Биогенез растительных волокон / Т. Е. Чернова, Т. А. Горшкова // Онтогенез. — 2007. — Т. 38, № 4. — С. 1–14.
4. Cellulose metabolism in plants / T. Hayashi [et al.] // International Review of Cytology. — 2005. — Vol. 247. — P. 1–34.
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.
6. An update on the nomenclature for the cellulose synthase genes in *Populus* / M. Kumar [et al.] // Trends in Plant Science. — 2009. — Vol. 14. — P. 248–254.
7. Plant cell wall polysaccharide biosynthesis: real progress in the identification of participating genes / R. A. Burton [et al.] // Planta. — 2005. — Vol. 221, № 3. — P. 309–312.
8. 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.

Поступила 26.03.2010

УДК 631.547:581.19:633.521

С. В. Кубрак, мл. науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси);
Т. В. Никитинская, мл. науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси);
Л. В. Ивашко, ст. науч. сотрудник (Институт льна); В. Г. Лугин, директор Центра ФХМИ (БГТУ);
В. Н. Леонтьев, доцент (БГТУ); В. В. Титок, директор (ЦБС НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКЦИОННОЙ ЦЕННОСТИ СОРТООБРАЗЦОВ ЛЬНА КУЛЬТУРНОГО (*LINUM USITATISSIMUM* L.) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОРФОМЕТРИИ

Исследованы метрические характеристики элементарных волокон 17 сортов льна культурного. Компьютерный анализ изображений, полученных при электронной микроскопии образцов волокна, эффективен для идентификации количественных морфологических различий, а также удобен для сравнительного анализа и скрининга уникальных генотипов. На основе анатомо-морфологических показателей стебля и волокна из анализируемой коллекции выделены сортобразцы льна культурного, обладающие высокими хозяйственно-ценными признаками, которые станут основой для создания новых сортов льна-долгунца.

The article concerns the study on metric characteristics of elementary fibers in 17 common flax cultivars. Computer analysis of images, obtained by electron microscopy of fiber specimens is effective for identification of quantitative morphologic differences as well as convenient for comparative analysis and screening of unique genotypes. On the basis of anatomical and morphological characteristics of the stem and the fibers were isolated samples of flax with high economic-valuable characteristics, which will be a source for creating new varieties of flax.

Ведение. «Чистейшее из растений, один из самых лучших плодов земли» – так характеризовали лен римские историки. В зависимости от технологической обработки из льна можно изготавливать любые ткани: от брезента до тончайшего батиста [1]. Технические ткани используются в автомобильной, авиационной, резиновой, обувной и многих других отраслях промышленности [2, 3]. Льняные ткани хорошо противостоят гниению и медленно изнашиваются. При повышении влажности прочность льняной ткани увеличивается, что очень важно в промышленности. Льняная пряжа значительно прочнее хлопчатобумажной и шерстяной, уступает по прочности только шелку и волокну рами [1].

Качество льняного волокна определяется морфологической и анатомической структурой льняных стеблей и зависит от почвенно-климатических условий, сорта, технологии возделывания и первичной обработки льна [4].

В последнее время в морфологии стал преобладать количественный подход в анализе как гистологических, так и электронно-микроскопических препаратов. Традиционные визуальные исследования количественных морфологических и анатомических признаков обладают меньшей надежностью при получении первичной информации в связи с ограниченными возможностями человеческого глаза, в то время как программы-анализаторы изображений обладают большей точностью и объективностью, и, соответственно, лучше определяют идентичность сорта и его индивидуальность на фоне всего генофонда.

Современные компьютерные анализаторы позволяют получить точную количественную

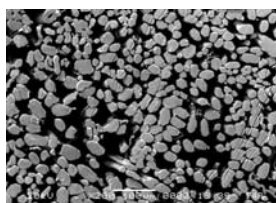
информацию по десяткам и сотням объектов изображения за доли секунды, что далеко превосходит возможности человека [5]. Предлагаемый разными фирмами-производителями набор параметров варьирует, но в любом случае измеряемые параметры могут быть сгруппированы следующим образом: площадные (площадь и периметр); размерные (диаметр, хорда, габарит, длина, ширина и др.); описывающие форму (фактор формы, округлость, удлиненность и др.); характеризующие положение и ориентацию объектов (координаты X и Y, направление и др.); денситометрические или оптические (яркость, оптическая плотность и др.). Как правило, набор параметров объектов, измеряемых с помощью анализатора, достаточно широк, и пользователь всегда имеет возможность выбрать только те измерения, которые необходимы.

Цель: на основе анатомо-морфологических показателей стебля и волокна выделить из анализируемой коллекции сортобразцы льна культурного, обладающие высокими хозяйственно-ценными признаками, которые станут основой для создания новых сортов льна-долгунца.

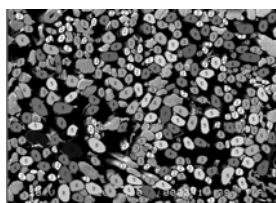
Материал и методы. Материалом исследования служили 17 сортобразцов льна-долгунца. Морфологические параметры оценивали по электронно-микроскопическим снимкам поперечных срезов пучков элементарных волокон. В качестве контроля использовали морфологические параметры сорта Блакит, который характеризуется высоким качеством волокна (рисунок).

При анализе сортобразцов льна-долгунца использовали методы световой и сканирующей электронной микроскопии, т. к. световая

микроскопия недостаточно информативна для изучения структурных компонентов клеток лубяного волокна. Для изучения анатомического строения стебля методом световой микроскопии использовали поперечные срезы, взятые на середине технической длины у 10 одинаковых по длине и толщине зрелых растений. Отрезки стеблей 2–3 см фиксировали в размягчительной смеси спирт : вода : глицерин (1 : 1 : 1). Подсчет числа пучков, элементарных волокон и измерение диаметра среза стебля производили с помощью светового микроскопа Amplival при увеличении 15×4 , а подсчет числа пучков и элементарных волокон в пучке и на срезе – при увеличении (15×20), с использованием компьютерной программы анализа изображений ImageTool 300. Подсчет одревесневших клеток волокна осуществлялся при окрашивании среза серно-кислым анилином. Одревесневшие клетки окрашивались в темно-желтый цвет.



а



б

Электронно-микроскопические снимки поперечных срезов элементарных волокон до (а) и после (б) обработки компьютерной программой AutoScan 3.0 (сорт Блакит)

Электронно-микроскопический анализ волокон растений льна проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV. Изображения поперечных срезов волокон получали в низковакуумном режиме работы электронного микроскопа с использованием детектора обратно отраженных электронов, что позволяло получать структуру об-

разцов без нанесения проводящих покрытий. Для получения очищенных элементарных волокон был использован химический метод, основанный на применении хелатирующих агентов и автоклавирования [6]. Сухие стебли льна, отрезки по 4–5 см из средней части 20–25 растений, погружали в дистиллированную воду (350 мл) с хелатирующими агентами (0,05 М ЭДТА в 0,05 М Трис-буфере, pH 8,0). Фрагменты стеблей автоклавировали при 120°C в течение 30 мин, отмывали в проточной воде и ополаскивали дистиллированной водой. Высушивание проводили в условиях 23°C в течение 2 дней, затем вычесывали для лучшего разделения элементарных волокон. Для обработки и анализа полученных изображений использовали программный комплекс AutoScan 3.0 (ЗАО «Спектроскопические системы», Минск), позволяющий анализировать снимки в полуавтоматическом режиме и проводить их первичную статистическую обработку [7]. Многофакторный статистический анализ проводили с использованием пакета Statistica 7.0 (StatSoft, США). Достоверность генотипических различий оценивали по наименьшей существенной разнице при $\alpha < 0,05$ (НСР₀₅).

Результаты и обсуждение. Анализ изображений [6, 8, 9] используется для исследований анатомических показателей волокон хлопка, конопли и льна и является хорошей альтернативой традиционным методам оценки.

Проведенные нами исследования выявили разнообразие по анатомическим особенностям строения стебля у 17 экспериментальных образцов льна-долгунца. Полиморфизм наблюдался по всем анализируемым признакам: диаметр стебля, длина окружности стебля, число, форма, размер волокнистых пучков, число, форма, размер элементарных волокон, степень одревеснения, площадь, периметр, длина, ширина поперечного среза элементарного волокна (табл. 1, 2).

Таблица 1

Анатомическое строение стебля сортообразцов льна-долгунца

Сорт	ДС, д. о. м.	ДО, д. о. м.	КП, шт.	КП на ЕДО, шт.	Количество ЭКВ в пучке, шт.	Количество ЭКВ на срезе, шт.	Количество ЭКВ на ЕДО, шт.	КОК, шт.	Процент одревесне- ния, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Блакит	5,78	18,15	34,00	1,87	30,14	1025,32	56,51	186,56	18,20
СИ-01	6,02	18,91	36,75	1,97	19,61	721,70	38,58	347,40	49,15
СИ-02	6,06	19,01	37,15	1,96	22,05	814,65	43,24	344,55	40,92
СИ-03	6,10	19,14	35,35	1,88	19,82	697,35	37,06	231,35	33,22
СИ-04	6,76	21,24	35,35	1,68	21,25	751,50	35,61	229,65	31,37
СИ-06	5,63	17,66	35,75	2,04	20,44	731,35	41,66	119,10	16,48
СИ-07	6,28	19,70	34,85	1,78	21,27	739,60	37,82	274,70	37,14
СИ-09	6,29	19,76	35,70	1,85	20,38	728,45	37,44	292,85	38,42
СИ-10	6,60	20,73	35,10	1,71	27,78	955,55	46,33	154,35	16,32
СИ-11	7,13	22,37	38,60	1,73	21,64	836,30	37,45	283,35	33,93

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
СИ-14	5,60	17,58	34,45	1,98	18,14	625,05	35,83	91,25	14,65
СИ-15	6,62	20,80	33,90	1,64	20,88	707,85	34,13	222,95	31,76
СИ-16	6,27	19,67	36,50	1,88	20,99	766,90	39,51	246,25	33,07
СИ-17	6,77	21,26	38,00	1,79	20,43	776,00	36,67	212,80	27,51
СИ-19	6,22	19,52	37,65	1,94	20,08	756,20	38,86	378,65	50,46
СИ-20	5,79	18,31	37,55	2,08	19,78	742,45	41,04	83,00	11,24
СИ-23	6,48	20,33	35,65	1,76	22,81	813,20	40,11	249,35	30,66
СИ-26	6,72	21,11	33,15	1,57	20,92	693,40	33,06	192,00	27,65
НСР ₀₅	0,46	1,43	1,68	0,15	1,39	59,96	3,45	44,99	5,66

Примечание. ДС – диаметр стебля; ДО – длина окружности; КП – количество пучков; ЕДО – единица длины окружности; ЭКВ – элементарные клетки волокна; КОК – количество одревесневших клеток; д. о. м. – делений окуляр-микрометра.

От толщины стебля льна-долгунца зависят важные качественные и технические показатели сортов – устойчивость к полеганию, урожай льносоломки, содержание волокна в стебле, степень лигнификации. Поскольку форма стебля льна приближается к конусу, то есть равномерно становится более тонкой к вершине, толщину стебля определяют на середине технической длины. В наших исследованиях толщину стебля оценивали по двум показателям – диаметр стебля и длина окружности стебля. С увеличением толщины стебля до определенного предела возрастает число лубяных пучков и элементарных волокон на поперечном срезе, лубяные пучки становятся более крупными, увеличивается диаметр элементарных волокон, что приводит к увеличению волокнистости сортов. Тем не менее толщина стебля не должна быть слишком большой – в более толстых стеблях сильнее развивается вторичная ксилема, а лубяные пучки и волоконца становятся более грубыми, при этом

снижается качество волокна (крепость, гибкость, тонина). Для текстильной промышленности более ценными являются сорта с тонким стеблем и большим выходом длинного волокна.

Сравнительная характеристика анализируемых сортообразцов льна-долгунца выявила, что их диаметр стебля варьирует в пределах от 5,6 до 7,13 делений окуляр-микрометра (д. о. м.) (или соответственно 17,58–22,37 д. о. м. для длины окружности). У контрольного сорта Блакит величины этих признаков составили 5,78 и 18,15 д. о. м. Наибольший диаметр стебля отмечен у образца СИ-11 (7,13 д. о. м.), немного меньшим, но тоже достаточно большим диаметром стебля характеризуются образцы СИ-17 (6,77 д. о. м.), СИ-04 (6,76 д. о. м.), СИ-26 (6,72 д. о. м.). Большой диаметр стебля у данных образцов сочетается с большим количеством пучков и высоким числом элементарных волокон на срезе, что свидетельствует о высокой волокнистости образцов.

Таблица 2

Количественные признаки поперечного среза индивидуального волокна сортообразцов льна-долгунца

Сорт	Площадь, мкм ²	Периметр, мкм	Длина, мкм	Ширина, мкм	Разность длины и ширины, мкм	Округлость	Фактор формы
Блакит	185,93	49,45	17,24	14,39	2,85	1,04	0,92
СИ-01	182,07	50,13	18,47	13,21	5,26	1,06	0,89
СИ-02	188,85	50,95	18,68	13,59	5,09	1,06	0,89
СИ-03	147,13	44,41	15,92	12,39	3,53	1,05	0,91
СИ-04	220,32	54,40	19,70	14,86	4,84	1,05	0,90
СИ-06	213,73	53,75	19,61	14,53	5,08	1,06	0,90
СИ-07	195,82	51,40	18,61	14,10	4,51	1,05	0,91
СИ-09	255,83	58,67	21,18	16,21	4,97	1,05	0,90
СИ-10	311,25	64,10	23,19	17,51	5,68	1,06	0,90
СИ-11	220,48	54,60	19,73	15,05	4,68	1,05	0,90
СИ-14	174,84	48,38	17,37	13,38	3,99	1,05	0,90
СИ-15	247,45	57,14	20,49	16,00	4,49	1,05	0,91
СИ-16	275,85	60,85	22,08	16,50	5,58	1,06	0,90
СИ-17	246,16	57,61	20,71	15,97	4,74	1,05	0,90
СИ-19	212,77	53,55	19,17	15,07	4,10	1,05	0,91
СИ-20	244,36	57,81	21,15	15,59	5,56	1,06	0,89
СИ-23	211,22	53,22	19,06	14,95	4,11	1,05	0,91
СИ-26	355,09	68,93	24,81	19,33	5,48	1,05	0,90
НСР ₀₅	0,89	0,37	0,42	0,37	0,39	0,05	0,09

Однако образцы СИ-11 и СИ-17 характеризуются невысокими значениями показателей «количество пучков на единицу длины окружности» и «количество волокон на единицу длины окружности» и, следовательно, крупными элементарными волокнами, что отрицательно сказывается на качестве. Наименьший диаметр стебля отмечен у образцов СИ-06 и СИ-14 (5,63 и 5,60 д. о. м., соответственно).

Большое число пучков и волокон на срезе у данных сортов свидетельствует о мелких размерах элементарных волокон, а низкий процент одревеснения позволяет судить о высоком качестве волокна. По особенностям анатомии элементарных волокон и строению волокнистых пучков можно сделать вывод о степени развития волокнистой ткани (флоэмы) в экспериментальных образцах льна-долгунца. В наших исследованиях рассматривались анатомические признаки, характеризующие содержание волокна, — число пучков на срезе, и качество волокна — число пучков на единицу окружности. На поперечном срезе в зависимости от толщины стебля и сортовых особенностей может насчитываться от 15 до 40 пучков. В наших исследованиях число пучков на срезе в зависимости от исследуемого образца варьирует от 33,15 (у образца СИ-26) до 38,60 (у образца СИ-11). Наибольшее число пучков наблюдается у образцов СИ-11, СИ-17, СИ-19, СИ-20, также эти генотипы характеризуются большим числом волокон на срезе, а образец СИ-20 имеет максимально низкое среди исследуемых образцов значение процента одревеснения, что делает данный образец перспективным селекционным материалом.

Чтобы охарактеризовать величину лубяных пучков и площадь, занимаемую ими на срезе стебля, использовали показатель «количество пучков на единицу длины окружности». У всех исследуемых образцов количество пучков на единицу длины окружности приближалось к двум, следовательно, данные образцы характеризуются некрупными хорошо сформированными компактными пучками, что повышает качество получаемого из них волокна. У образца СИ-26 более крупные волокнистые пучки, чем у остальных образцов, но этот недостаток компенсируется большим числом волокон в пучке и крупными клеточными стенками.

Для оценки качества исследуемых образцов льна-долгунца использовали следующие характеристики элементарных волокон: число волокон в пучке, число волокон на срезе, число волокон на единицу длины окружности.

Высоковолокнистые сорта могут образовывать на поперечном срезе до 1600 и более волокон. У исследуемых нами образцов количество элементарных волокон на срезе варьиро-

вало в широком диапазоне: от 625 у СИ-14 до 956 у СИ-10. Наиболее волокнистыми являются СИ-10 (956), СИ-11 (836), СИ-02 (815) и СИ-23 (813), но не превосходили контрольный сорт Блакит у которого среднее значение этого признака составило 1025,32 волокна на срезе. Кроме высокой волокнистости образцы СИ-10, СИ-02 и СИ-23 имеют толстые клеточные стенки с небольшим просветом, что делает их волокно более качественным.

Показатель «число волокон на единицу длины окружности среза» позволяет охарактеризовать величину волокон и площадь, занимаемую ими по сравнению с другими тканями. Чем выше данный показатель, тем меньше размеры волокон и тем плотнее они располагаются, что свидетельствует о высокой волокнистости и высоком качестве. У всех исследуемых образцов отмечено более 30 волокон на единицу длины окружности. У 5 образцов значение данного показателя 40 и более: СИ-23 и СИ-16 (по 40), СИ-20 (41), СИ-06 (42), СИ-02 (43) и максимально большое значение в исследуемой коллекции у СИ-10 (46).

Число волокон в пучке может варьировать от 10 до 60. В нашем эксперименте наибольшее число волокон в пучке наблюдалось у образцов СИ-10 (28), СИ-23 (23), СИ-11 и СИ-02 (по 22), также эти образцы имеют толстостенные элементарные волокна, то есть признаки, характеризующие высокое качество волокна.

Образцы льна-долгунца с крупными сформированными пучками и с большим количеством лубяных волокон, то есть имеющие хорошо развитую флоэмную ткань, как правило, характеризуются и значительным развитием ксилемы. В наших исследованиях минимальный процент одревесневших клеток наблюдался у образцов СИ-20 и СИ-14, СИ-06, СИ-10 и составлял менее 17% от общего числа клеток, чем превосшел контрольный сорт льна-долгунца Блакит, у которого процент одревеснения клеток составил 18,20%. У восьми образцов процент одревеснения составляет от 27,51% до 33,93%. Максимальное количество одревесневших клеток наблюдается на срезах стебля образцов СИ-07, СИ-09, СИ-02, СИ-01, СИ-19 и составляет от 37,14% до 50,46%.

При рассмотрении размера и формы элементарных волокон исследованы следующие параметры: площадь индивидуального волокна, периметр волокна, длина, ширина, округлость и фактор формы индивидуального волокна (табл. 2). Точечная полость и толстая клеточная стенка свидетельствуют о том, что волокна хорошо вызрели и определяют высокую крепость волокна. Площадь и периметр поперечного среза элементарного волокна влияет на такой по-

казатель качества, как тонины. Более длинные элементарные волокна с меньшим диаметром обуславливают получение более тонкого и, следовательно, более ценного волокна. В наших исследованиях площадь и периметр элементарных волокон варьируют от 147,13 мкм² (44,41 мкм) до 355,09 мкм² (68,93 мкм) соответственно (табл. 2). Большими площадью и периметром элементарных волокон характеризуются образцы СИ-09 (255,83 мкм²; 58,67 мкм), СИ-16 (275,85 мкм²; 60,85 мкм), СИ-10 (311,25 мкм²; 64,10 мкм) и СИ-26 (355,09 мкм²; 68,93 мкм). Анализ данных табл. 2 показал, что 14 изученных генотипов из 17 по величине этого параметра превосходили контрольный сорт Блакит. Относительно низкими величинами этих параметров характеризовались образцы СИ-03 (147,13 мкм²; 44,41 мкм), СИ-14 (174,84 мкм²; 48,38 мкм), СИ-01 (182,07 мкм²; 50,13 мкм), у сорта Блакит величина этих показателей составила (185,93 мкм²; 49,45 мкм).

Известно, что у качественного волокна величины параметров длины и ширины поперечного среза элементарного волокна должны иметь достаточно близкие значения. В данной выборке сортообразцов длина поперечного среза элементарного волокна изменялась от 17,37 мкм (СИ-14) до 24,81 мкм (СИ-26), а ширина поперечного среза колебалась в пределах 12,39–19,33 мкм (у образцов СИ-03 и СИ-26 соответственно), у сорта Блакит величины этих показателей составили 17,24 и 14,39 мкм. Минимальная разница между параметрами длины и ширины были у генотипов СИ-03 (3,53 мкм), СИ-14 (3,99 мкм), СИ-19 (4,10 мкм) и СИ-23 (4,11 мкм), а максимальная – у образцов СИ-10 (5,68 мкм), СИ-16 (5,58 мкм), СИ-20 (5,56 мкм) и СИ-26 (5,48 мкм), у сорта Блакит разница между параметрами длины и ширины была 2,85 мкм.

Округлая форма волокна способствует более плотному соединению волокон между собой, что обеспечивает механическую прочность волокнистых пучков, и таким образом повышает крепость и гибкость волокна. Сравнительный анализ полученных результатов по критериям «округлость» и «фактор формы» существенных различий между исследуемыми генотипами не выявил. Значение признака «округлость» варьировало в пределах 1,05–1,06, значение признака «фактор формы» – от 0,89 (СИ-01, СИ-02, СИ-20) до 0,91 (сортообразцы СИ-03, СИ-07, СИ-15, СИ-19, СИ-23), у сорта Блакит величина этих признаков составила 1,04 и 0,92 соответственно.

Таким образом, проведен анализ 17 образцов льна-долгунца по признакам волокнистости и качеству волокна. Оценка сортов по анатомическим характеристикам стебля позволила выделить ге-

нотипы льна: СИ-02, СИ-03, СИ-06, СИ-10, СИ-14, СИ-20 и СИ-23, которые являются потенциальными источниками генов качества и продуктивности этой ценной технической культуры.

Заключение. Исследованы анатомические признаки волокна сортообразцов льна при помощи комплексного метода, включающего световую и сканирующую электронную микроскопию в сочетании с компьютерным анализом полученных изображений. Показана эффективность компьютерного морфометрического анализа для идентификации и сравнительного анализа ряда электронно-микроскопических параметров. Из коллекции сортообразцов выделены генотипы с высокими показателями качества и продуктивности, которые станут основой создания новых сортов льна-долгунца.

Литература

1. Экологический центр «Экосистема» [Электронный ресурс]. – 2004–2010. – Режим доступа: <http://www.ecosystema.ru/07referats/cultrast/058.htm> – Дата доступа: 15.02.10.
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. Анатомическое строение стебля и качество волокна новых отечественных сортов льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) в условиях Кировской области / А. А. Хлопов [и др.] // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 23–27.
5. News of Infectology and Parasitology [Электронный ресурс]. – 1998–2005. – Режим доступа: http://www.infectology.ru/microscopy/today/analysis/read_analysis8.aspx. – Дата доступа: 11.02.10.
6. 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.
7. AutoScan // [Электронный ресурс]: методическое руководство к программному пакету. – Электрон. дан. (5,72 Мб). – ЗАО «Спектроскопические системы», 2002.
8. 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.
9. 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.

Поступила 26.03.2010

УДК 633.854.54:631.524.84

С. И. Вакула, мл. науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси); Н. В. Анисимова, науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси); З. Е. Грушецкая, науч. сотрудник (ИГиЦ НАН Беларуси); В. Н. Леонтьев, доцент (БГТУ); В. В. Титок, директор (ЦБС НАН Беларуси)

БИОСИНТЕЗ α -ЛИНОЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ В СЕМЕНАХ ЛЬНА МАСЛИЧНОГО: ГЕНЕТИЧЕСКИЙ И ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

Два типа льна: технический и пищевой различаются по содержанию α -линоленовой кислоты (АЛК) в масле семян. Два независимых гена LuFad3A и LuFad3B кодируют изоформы фермента микросомальной ω -3 десатуразы, окисляющего линолевую кислоту до АЛК. Для различения технического и пищевого льна мы использовали кодоминантные ДНК маркеры к генам LuFad3A и LuFad3B. Выявлена изменчивость жирнокислотного состава семени льна в зависимости от условий выращивания. Более низкие среднесуточные температуры (17–18°C) в период налива семян способствуют накоплению масла и увеличению концентрации ненасыщенных жирных кислот. Таким образом, на синтез α -линоленовой кислоты в семени льна влияют как генетические, так и средовые факторы.

Two types of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.): industrial oil flax and edible oil or solin flax differ markedly in seed linolenic acid levels. Two independently inherited genes LuFad3A and LuFad3B control the linolenic-acid trait in flax, that genes encode microsomal desaturases capable of desaturating linoleic acid. We use codominant DNA markers to distinguish between null and wild-type alleles of both genes in estimation of breeding material and marker assisted selection of flaxseed. An estimation of influence of agro-climatic conditions on flaxseed biochemical composition revealed variability of fatty acid contents. Temperate humidity and environmental temperature (17–18°C) during seeds formation leads to increasing in the lipids contents and to nonsaturated fatty acids impoverishment in flax oil. Both genetic and ecological factors affect on the rate of linoleic acid desaturation.

Введение. Липиды, составляющие масла и жиры, – это неотъемлемый компонент любой клетки. На 1 см² поверхности листа приходится 0,2 мг липидов, это 5–10% сухого веса клетки [1]. Некоторые растительные ткани накапливают значительно большее количество липидов. Масло – основная форма запасаения энергии и углерода в семенах многих видов, концентрация липидов в клетках эндосперма и семядолей может достигать 60%. Эпидермальные клетки вырабатывают покрывающие поверхность растения кутикулярные липиды, препятствующие обезвоживанию растения, проникновению патогенов и смягчающие воздействие других стрессовых факторов среды. Липиды являются предшественниками растительного гормона жасмоновой кислоты, липопротеинов и гликолипидов клеточных мембран [1, 2].

Класс веществ, называемый «липиды», определяют либо как группу органических соединений, хорошо растворимых в неполярных органических растворителях (бензол, ацетон, хлороформ) и практически нерастворимых в воде, либо как жирные кислоты (ЖК) и их производные, как по радикалу, так и по карбоксильной группе [3]. Жирные или алифатические кислоты – многочисленная группа неразветвленных одноосновных карбоновых кислот с открытой цепью. Знание химической структуры ЖК, их физических, химических и биологических свойств – это основа понимания физики, химии и биохимии липидов [1, 4].

Известно, что 90% состава всех ацилглицеридов растительной клетки, то есть практиче-

ски всех мембран, и запасные липиды клетки образованы пятью «главными» ЖК (стеариновая 18 : 0, олеиновая 18 : 1, линолевая 18 : 2, α -линоленовая АЛК или 18 : 3, пальмитиновая 16 : 0 и у некоторых видов гексадекатриеновая 16 : 3). Молекулы этих кислот представлены цепью из 16 или 18 атомов углерода и содержат 1–3 ненасыщенные связи [1]. ЖК – это продукты углеводного и жирового обмена клетки. Их биосинтез – это первичный метаболический процесс, т. к. он происходит в каждой клетке и незаменим для роста и развития организма. Ингибиторы биосинтеза ЖК для клеток летальны, не получено ни одного растения, несущего мутацию, блокирующую эти клеточные процессы.

Хотя ЖК входят в состав всех клеточных мембран и кутикулярного воска, основным местом их синтеза являются пластиды [1, 5]. Процесс формирования ЖК в пластидах обычно заканчивается образованием цепей 16 : 0 и 18 : 0. Источником атомов углерода для молекул является пул ацетил-КоА. В процессах биосинтеза участвуют ферменты ацетил-КоА-карбоксилаза, многокомпонентная синтаза жирных кислот, ацил-переносящий белок (АПБ), молекулы АТФ и НАДФ (рис. 1). Например, на синтез пальмитиновой кислоты затрачивается 7 молекул АТФ и 14 НАДФ [5]. Десатурация, или формирование в молекуле ЖК двойных ненасыщенных связей, происходит на мембранах либо пластид, либо эндоплазматического ретикулума. Десатурация – важнейшая реакция, необходимая для поддержания физиологических свойств мембранных липидов.

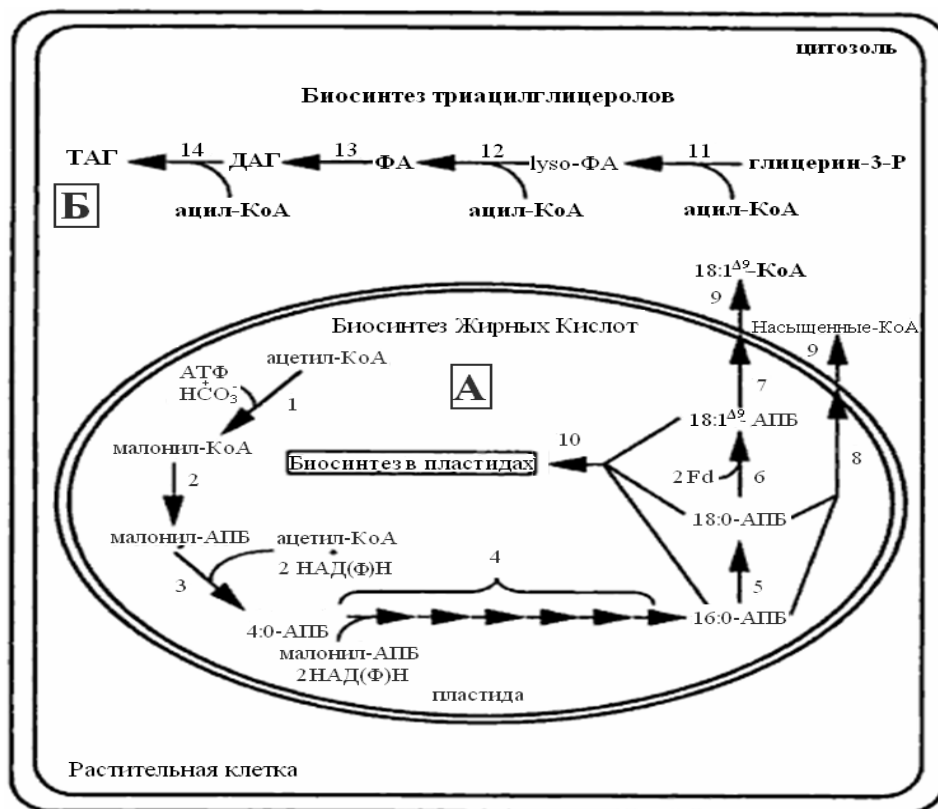


Рис. 1. Схема биосинтеза растительных масел (по Denis J. Murphy, 2005)

Образование определенного количества двойных связей в молекуле ЖК снижает температуру перехода из фазы геля (твердая фаза) в жидкокристаллическую фазу и придает мембранам необходимую степень текучести [6, 7]. Десатуразы ЖК – интегральные мембранные металлоферменты (Fe в негеминной форме), терминальный компонент в сложной цепи биохимических реакций, включающих в качестве доноров электронов цитохром b или ферредоксин, а также, соответственно, цитохром b_5 -редуктазу [8, 9] или ферредоксин-НАДФ⁺-оксидоредуктазу [10, 11]. Номенклатура десатураз основана на топологии формируемой двойной связи. Дельта (Δ) показывает, что двойная связь формируется в фиксированной позиции относительно карбоксильной группы жирной кислоты (например, Δ^9 десатураза формирует двойную связь в 9-й позиции от карбоксильной группы). Омега (ω) означает порядок формирования двойной связи от метильного конца. Реакции, катализируемые десатуразами ЖК, стерео-, регионо- и хемоспецифичны. Например, для организма человека линолевая (18 : 2) и α -линоленовая (18 : 3) ЖК являются эссенциальными или незаменимыми, т. к. в клетках отсутствуют необходимые для их синтеза Δ^{12} и Δ^{15} десатуразы [7, 12].

Использование традиционных биохимических методов для изучения десатураз затрудне-

но сложностью процессов растворения и выделения ферментов из мембран [13]. У арабидопсиса (*Arabidopsis thaliana*) описано 7 мутантов, дефицитных по одной из стадий процесса десатурации ЖК [14, 15]. Две мутации затрагивают процессы окисления экстрахлоропластных липидов, а 5 локусов ответственны за процессы, происходящие в хлоропластах. Позже были идентифицированы два гена пластидных десатураз Fad7 и Fad8 [16, 17], окисляющие 16 : 2 и 18 : 2, и один митохондриальный Fad3 [18], который действует только на 18 : 2. Уровень «ненасыщенности» масла семян определяется главным образом работой митохондриальных десатураз, например, у Fad3 мутантных линий арабидопсиса уровень 18 : 3 снизился с 20% (общее содержание ЖК в семени дикого типа) до 1–2% [19, 20]; тогда как в листьях концентрация 18 : 3 снизилась незначительно [20, 21]. Жирнокислотный состав семени льна (*Linum usitatissimum* L.) уникален. Содержание α -линоленовой кислоты в масле некоторых сортов составляет более 55% [22]. Это частично обусловлено присутствием у льна двух генов ω^3 десатураз, кодирующих очень сходные ферменты, способные к десатурированию линолевой кислоты. Указанные гены обладают аддитивным эффектом, и линии, несущие мутацию, блокирующую биосинтез в отдельном гене, имеют промежуточные уровни АЛК [23, 24].

Используя мутагенез этилметилсульфонатом (EMS) [24], были получены мутантные линии, содержащие менее 2% АЛК в масле семян, тогда как у исходного генотипа McGregor уровень АЛК достигал 49%. Низколиноленовые гибриды ($\approx 2\%$ АЛК) были получены при рекомбинации двух EMS-мутантов, содержащих около 30% линоленовой кислоты [23, 25]. Во всех описанных случаях жирнокислотный состав листьев оставался неизменным [26]. Содержание АЛК в масле льна контролируется двумя независимыми генами *Fad3/ω3* микросомальных десатураз [24]. Нуклеотидные последовательности диких и SNP-мутантных аллелей генов *Fad3A* и *Fad3B* идентифицированы, депонированы в генбанке [27]. Исследование молекулярных и физиологических механизмов накопления высокой/низкой концентрации АЛК в масле семян позволит манипулировать композицией льняного масла, создавая сорта пищевого или технического назначения, расширять возможности коммерческого использования льняного масла.

Основная часть. Материалом исследования являлась коллекция сортов льна масличного различного генетического и географического происхождения, депонированная в ИПЦ НАН Беларуси. Два сорта коллекции Gold Flax (Канада) и Amon (Чехия) относятся к типу солинных (низколиноленовых) форм. Молекулярно-генетический анализ генов *Fad3* десатураз проводили по адаптированной методике Vrinten [23]. Маркеры к генам *LuFad3A* и *LuFad3B* кодоминантны и позволяют различить дикие и мутантные аллели. Качество анализа маркера *LuFad3B* улучшено реамплификацией. Экстракцию и определение жирных кислот проводили по модифицированному методу Welch [28] на базе БГТУ. Статистический анализ данных осуществляли в программной среде Statistica 6,0 (StatSoft, США).

Адаптирована методика молекулярно-генетического анализа по специфическим маркерам к аллелям *LuFad3A* и *LuFad3B*. С целью увеличения выхода ПЦР-продукта количество циклов амплификации было доведено до 35, температура отжига праймеров снижена на $0,5^\circ\text{C}$. Для гена *LuFad3B* использована методика повторной амплификации. Проведен молекулярно-генетический и биохимический анализ доноров высокого и низкого содержания АЛК (рис. 2). На основе биохимического и молекулярно-генетического анализа отобраны контрастные по содержанию АЛК (18 : 3) формы льна (табл. 1). В качестве доноров низкого содержания АЛК предложены солинные сорта Gold Flax (Канада) и Amon (Чехия). Сорта Небесный, Ручеек (Россия), Lirina (Германия), Flanders (Канада), Omega (США), характеризующиеся высокой семенной продуктивностью и содержанием масла в семенах 43–45%, – возможный источник не только исходных генов высокоактивных $\omega 3$ десатураз, но и генов-регуляторов высокой экспрессии *LuFad3A* и *LuFad3B*. Получены гибриды F_1 , сочетающие гены сортов, контрастных по содержанию АЛК.

В полевых условиях 2009 г. выращено поколение F_1 , получены семена F_2 . Проведен анализ их жирнокислотного состава (табл. 2). Гибриды F_2 характеризуются сниженными, по сравнению с родительскими высоколиноленовыми формами, уровнем АЛК. Самый низкий и самый высокий уровень АЛК выявлены у гибридов Amon $\times$ Lirina № 1 (18,3%) и Omega $\times$ Amon № 2 (49,7%). В масле исследованных образцов выявлены повышенные, по сравнению с типичным содержанием, уровни стеариновой и олеиновой ЖК. Снижение уровня полиненасыщенных ЖК может быть обусловлено как влиянием погодных условий, так и рекомбинацией и взаимодействием генов в гибридном потомстве.

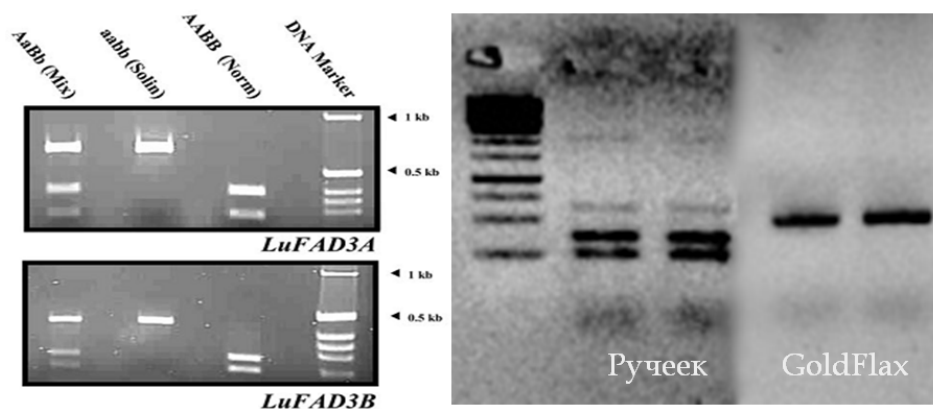


Рис 2. Кодоминантные маркеры к мутантному и дикому типу аллелей генов *LuFad3A* и *LuFad3B* (электрофорез в 1,5%-ном геле). По Vrinten (2005)

Таблица 1
Содержание ЖК в образцах льна масличного

Сорт	Жирные кислоты %					ЙЧ
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
Gold Flax	6,4	3,9	14,7	72,2	1,6	176,9
Amon	6,9	3,4	17,4	69,8	2,4	133,6
Небесный	6,4	3,6	18,2	11,3	58,2	180,6
Ручеек	6,9	5,1	21,4	12,2	51,6	177,8
Lirina	6,6	5,2	23,6	12,3	50,3	176,2
Flanders	5,1	3,2	15,5	15,4	59,6	135,2
Omega	5,5	4,6	20,0	16,3	45,0	170,5
Lirina × Amon № 1	6,1	13,3	32,0	8,2	31,5	129,9
Lirina × Amon № 2	5,8	17,1	31,8	6,3	28,7	118,5
Lirina × Amon № 3	6,2	20,2	25,1	8,3	29,9	119,2
Amon × Lirina № 1	6,6	16,2	37,5	10,0	18,3	102,0
Amon × Lirina № 2	6,4	5,8	24,4	7,6	36,4	135,3
Amon × Lirina № 3	6,4	15,2	29,2	10,1	27,7	120,5
Ручеек × Amon № 1	6,6	16,4	28,5	10,1	26,2	115,6
Ручеек × Amon № 2	6,6	15,6	29,5	10,1	26,1	116,3
Ручеек × Amon № 3	6,4	17,5	28,2	10,7	24,1	110,7
Amon × Ручеек № 1	6,4	4,2	17,0	5,1	46,9	153,0
Amon × Ручеек № 2	5,7	4,9	18,3	4,7	44,0	145,3
Amon × Ручеек № 3	6,3	13,8	26,1	6,9	38,1	140,2
Omega × Amon № 1	6,2	14,8	28,4	9,7	31,7	130,0
Omega × Amon № 2	5,8	4,4	14,7	4,6	49,7	157,6
Omega × Amon № 3	7,0	13,0	40,6	7,7	21,9	110,5
Flanders × Amon № 1	5,9	12,4	36,5	7,4	28,8	124,8
Flanders × Amon № 2	6,0	12,0	24,9	10,9	35,8	140,2
Flanders × Amon № 3	5,7	5,5	31,9	6,8	33,4	132,4

Уровень экспрессии генов Fad3 и активность соответствующих ферментов зависит от погодных условий года выращивания. По литературным данным [29], десатурирующие ферменты более активны при низких температурах окружающей среды, кроме того, из климатических факторов наибольшее влияние на маслообразовательный процесс и накопление жирных кислот оказывает влажность почвы в период созревания семян [30].

Для анализа роли условий окружающей среды в определении химического состава льняного масла проанализировали содержание ЖК в масле 25 сортов урожая двух лет, характеризующихся контрастными погодными условиями (рис. 3).

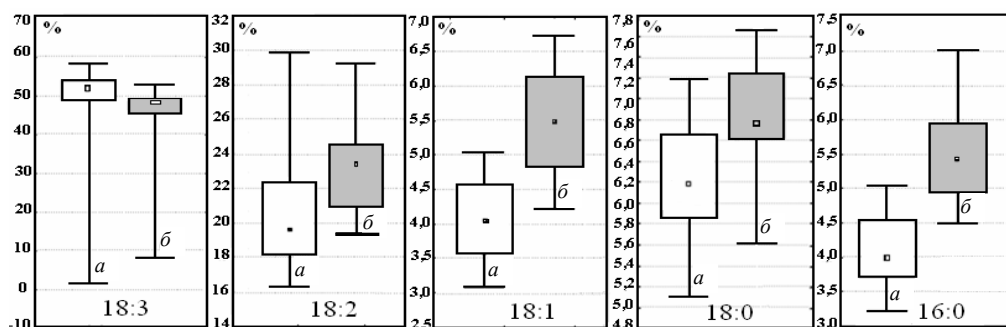


Рис. 3. Размах варьирования содержания ЖК в семенах льна масличного

Примечание. а – год с низкими среднесуточными температурами (17°C) и высокой влажностью; б – год с высокими среднесуточными температурами (19,2°C).

□ – медиана; ◻ – 25–75%; ± – минимум–максимум

Для года, характеризующегося более высокими среднесуточными температурами (19,2°C, высокая влажность в период налива и созревания семян), выявлено снижение содержания ненасыщенных кислот и увеличение содержания насыщенных, стеариновой и пальмитиновой кислот, и мононенасыщенной олеиновой. В сравнении с более прохладным годом (17°C) уровень АЛК снизился на 3%, линолевой на 2%, тогда как на 3% увеличилось содержание олеиновой, на 1,5% стеариновой, на 0,5% пальмитиновой ЖК (рис. 3). Например, при созревании в условиях низких температур и высокой влажности содержание АЛК в масле сорта Gold Flax составило 8,25%, что значительно превышает характерные для соевых сортов 2% АЛК.

Для оценки доли генотипической обусловленности в определении жирнокислотного состава льняного масла проведен корреляционный анализ содержания отдельных жирных кислот в семенах 25 сортов льна масличного двух лет, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты корреляции уровня основных ЖК в семенах льна урожая двух лет как показатель взаимного стохастического изменения по генотипам при изменении условий выращивания

ЖК	r
18 : 3	0,43*
18 : 2	0,50*
18 : 1	0,36
18 : 0	0,62*
16 : 0	0,89*

* Достоверно при $\alpha \leq 0,05$.

Наличие достоверной связи между уровнем ЖК в масле урожая разных лет подтвердит наличие общих закономерностей изменения биохимического состава семени у разных генотипов при изменении погодных условий. Корреляции значимы для α -линоленовой, линолевой, олеиновой и пальмитиновой кислот.

Высокие коэффициенты Пирсона отмечены для насыщенных ЖК (16 : 0 и 18 : 0), что в сочетании с незначительной разницей значений по годам исследования (1,5 и 0,5%) дает основания предполагать высокую генетическую обусловленность и низкую долю влияния погодных условий на изменчивость этих признаков. Между содержанием олеиновой кислоты в масле урожаяв двух лет достоверной связи не обнаружено. Уровень данной кислоты по годам изменяется в наибольшей степени (3%). Вероятно, данный признак более экологически пластичен.

Заключение. Исследована возможность использования кодоминантных маркеров к генам LuFad3A и LuFad3B в селекции льна масличного, предположительно, маркер-ассоциированный отбор позволит ускорить интрогрессию низколинолевого признака в адаптированные генотипы [31, 32]. Проведены реципрокные скрещивания образцов льна масличного, контрастных по содержанию АЛК (18 : 3) в масле семян. Варьирование уровня АЛК в семенах гибридов F₁ составило 18,3%–49,7%. Исследуемые гены обладают аддитивным эффектом, и линии, несущие мутацию в отдельном гене, имеют промежуточные уровни линоленовой кислоты (табл. 1). Самый низкий и самый высокий уровень АЛК выявлены у гибридов Amon × Lirina № 1 (18,3%) и Omega × Amon № 2 (49,7%). Для контроля генетической обусловленности содержания АЛК будет проведен молекулярно-генетический анализ по кодоминантным специфическим маркерам генов LuFad3A и LuFad3B.

Исследовано влияние условий года выращивания на биохимический состав льняного масла. У высших растений устойчивость к низким температурам коррелирует с наличием в мембранах полиненасыщенных ЖК [33]. По нашим данным, умеренная температура окружающей среды (17°C), высокая почвенная и атмосферная влажность способствуют накоплению АЛК в семенах льна (увеличение уровня 18 : 3 в среднем на 3%). Высокая экспрессия генов Fad3 десатураз может являться механизмом адаптации к низким температурам.

Анализ содержания АЛК в семенах 25 сортов льна, выращенных в сходных географических, но климатически различающихся условиях, выявил постоянство соотношения различных генотипов по жирнокислотному составу и достоверную взаимозависимость уровня АЛК, линолевой, пальмитиновой, стеариновой ЖК в образцах двух лет исследований. Таким образом, у льна высокая генотипическая обусловленность биохимического состава масла сочетается с экологической пластичностью экспрессии исследуемых признаков. Разработка

маркеров для генов биосинтеза жирных кислот и объединение их с физиолого-биохимическими подходами исследования может ускорить создание генотипов, адаптированных к погодным условиям Беларуси, с заранее спрогнозированным жирнокислотным составом масла.

Литература

1. Ohlrogge, J. Lipid biosynthesis / J. Ohlrogge, J. Browse // *The Plant Cell*. – 1995. – Vol. 7. – P. 957–970.
2. Jasmonic acid/methyl jasmonate accumulate in wounded soybean hypocotyls and modulate wound gene expression / R. A. Creelmant [et. al] // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1992. – № 89. – P. 4938–4941.
3. Gunstone, F. D. Fatty acids and lipid chemistry / F. D. Gunstone. – London: Blackie Academic and Professional, 1996. – 252 p.
4. Kinney, A. J. Genetic modification of storage lipids of plants / A. J. Kinney // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 1994. – № 5. – P. 144–151.
5. Plant lipids: biology, utilization and manipulation / eds. Denis J. Murphy. – Wiley-Blackwell, 2005. – 403 p.
6. Watkins, S. M. Unsaturated Fatty Acids / S. M. Watkins, J. B. German // *Food Lipids – Chemistry, Nutritional and Biotechnology* / eds. C. C. Acon, D. B. Min. – NY., 1998. – Ch. 18. – P. 559–588.
7. Лось, Д. А. Структура, регуляция экспрессии и функционирование десатураз жирных кислот / Д. А. Лось // *Успехи биол. химии*. – 2001. – Т. 41. – С. 163–198.
8. Hazel, J. R. Thermal adaptation in biological membranes: Is homeoviscous adaptation the explanation / J. R. Hazel // *Annu Rev. Physiol.* – 1995. – № 57. – P. 19–42.
9. Thompson, G. A. Jr. Membrane acclimation by unicellular organisms in response to temperature change / G. A. Jr. Thompson // *J. Bioenerg. Biomembr.* – 1989. – Vol. 21. – P. 43–60.
10. Lysophosphatidic acid acyltransferase from meadow foam mediates insertion of erucic acid at the sn-2 position of triacylglycerol in transgenic rapeseed oil / M. W. Lassner [et al.] // *Plant Physiol.* – 1995. – № 109. – P. 1389–1394.
11. Immunochemical evidence for participation of NADPH-cytochrome c reductase in microsomal fatty acyl-CoA desaturation of Tetrahymena cells lacking in cytochrome P-450 / H. Fukushima [et al.] // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1983. – Vol. 115. – P. 456–462.
12. Temperature Adaptation of Biological Membranes / A. I. Macartney [et. al] // London: Portland Press, 1994. – P. 129–139.
13. Wada, H. The desA gene of the cyanobacterium *Synechocystis* sp. strain PCC6803 is the

structural gene for delta 12 desaturase / H. Wada, M. H. Avelange Macherel, N. Murata // J. Bacteriol. – 1993. – Vol. 175. – P. 6056–6058.

14. Browse, J. Glycerolipid metabolism, biochemistry and regulation / J. Browse, C. Somerville // Annu. Rev. Plant Physiol. Plant. Mol. Biol. – 1991. – № 42. – P. 467–506.

15. Somerville, C. Plant Lipids, Metabolism mutants, and membranes / C. Somerville, J. Browse // Science. – 1991. – № 263. – P. 80–87.

16. A gene encoding a chloroplast omega-3 fatty acid desaturase complements alterations in fatty acid desaturation and chloroplast copy number of the Fad7 mutant of *Arabidopsis thaliana* / K. Iba [et al.] // J. Biol. Chem. – 1993. – № 268. – P. 24099–24105.

17. A mutation at the Fad8 locus of *Arabidopsis* identifies a second chloroplast ω -3 desaturase / M. McConn [et al.] // Plant Physiol. – 1994. – № 106. – P. 1609–1614.

18. Mutants of *Arabidopsis* deficient in the synthesis of α -linolenate. Biochemical and genetic characterization of the endoplasmic reticulum linoleoyl desaturase / J. Browse [et al.] // J. Biol. Chem. – 1993. – № 268. – P. 16345–16351.

19. James, D. W. Isolation of EMS-induced mutants in *Arabidopsis* altered in seed fatty acid composition / D. W. James, H. K. Dooner // Theor. Appl. Genet. – 1990. – № 80. – P. 241–245.

20. Mutants of *Arabidopsis* with alterations in seed lipid fatty acid composition / B. Lemieux [et al.] // Theor Appl Genet. – 1990. – № 80. – P. 234–240.

21. Browse, J. A. A mutant of *Arabidopsis* deficient in C18 : 3 and C16 : 3 leaf lipids / J. A. Browse, P. J. McCourt, C. R. Somerville // Plant Physiol. – 1986. – № 81. – P. 859–864.

22. Bhatta, R. S. Nutrient composition of whole flaxseed and flaxseed meal / R. S. Bhatta // Flaxseed in Human Nutrition / eds S. C. Cunnane, L. U. Thompson. – AOCS Press Champaign IL, 1995. – Ch. 7. – P. 22–42.

23. Green, A. G. A mutant genotype of flax (*Linum usitatissimum* L.) containing very low lev-

els of linolenic acid in its seed oil / A. G. Green // Can J Plant Sci. – 1986. – № 66. – P. 499–503.

24. Rowland, G. G. An EMS-induced low linolenic-acid mutant in McGregor flax (*Linum usitatissimum* L.) / G. G. Rowland // J Plant Sci. – 1991. – № 71. – P. 393–396.

25. Green, A. G. Isolation of induced mutants in linseed (*Linum usitatissimum*) having reduced linolenic acid content / A. G. Green, D. R. Marshall // Euphytica. – 1984. – № 33. – P. 321–328.

26. Tonnet, M. L. Characterization of the seed and leaf lipids of high and low linolenic acid flax genotypes / M. L. Tonnet, A. G. Green // Arch Biochem. Biophys. – 1987. – № 252. – P. 646–654.

27. Two Fad3 Desaturase Genes Control the Level of Linolenic Acid in Flax Seed / P. Vrinten [et al.] // Plant Physiol. – 2005. – Vol. 139, № 1. – P. 79–87.

28. Welch, R. W. A micro-method for the estimation of oil content and composition in seeds crops / R. W. Welch // J. Sci. Food Agr. – 1977. – Vol. 28, № 4. – P. 635–638.

29. Johnston, G. Effect of growth temperature on the biosynthesis of chloroplastic galactosylacylglycerol molecular species in *Brassica napus* leaves / G. Johnston, P. Williams // Plant Physiol. – 1988. – Vol. 91, № 3. – P. 924–929.

30. Щербаков, В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья / В. Г. Щербаков, В. Г. Лобанов. – М.: Колос, 2003. – 360 с.

31. Collard, B. C. Marker-assisted selection: an approach for precision plant breeding in the twenty-first century / B. C. Collard, D. J. Mackill // Philos. Trans R. Soc. – 2007. – Vol. 363, № 1491. – P. 557–572.

32. Ribaut, J.-M. Marker assisted selection: new tools and strategies / J.-M. Ribaut, D. A. Hoisington // Trends Plant. Sci. – 1998. – № 3. – P. 236–239.

33. Skriver, L. Temperature-induced changes in fatty acid unsaturation of *Tetrahymena* membranes do not require induced fatty acid desaturase synthesis / L. Skriver, G. A. Thompson // Biophys. Acta. – 1979. – Vol. 572. – P. 376–381.

Поступила 26.03.2010

УДК 577.152.18

Е. А. Флюрик, ассистент (БГТУ); В. Н. Леонтьев, доцент (БГТУ);
О. Г. Буткевич, студентка (БГТУ); М. В. Чеушева, студентка (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ТИОЛОВ НА ПЕРОКСИДАЗНУЮ РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ *О*-ДИАНИЗИДИНА

Статья посвящена изучению кинетики реакции пероксидазного окисления *о*-дианизидина перекисью водорода в присутствии тиолов (β -меркаптоэтанола и дитиоэритритола). Приведены результаты кинетических исследований. Установлено, что реакция пероксидазного окисления *о*-дианизидина ингибируется на 50% при концентрациях ингибиторов 250,0 мкМ (β -меркаптоэтанол) и 7,0 мкМ (дитиоэритритол). Установлен сложный характер ингибирования реакции пероксидазного окисления *о*-дианизидина тиолами разного строения.

The article covers the studying of the kinetic of the reaction of peroxidase oxidation of *o*-dianisidine by hydrogen peroxide in the presence of thiols (β -mercaptoethanol and dithioeritritola). The results of the kinetic studies is shown. It was found that the rate of the reaction of peroxidase oxidation of *o*-dianisidine was inhibited by 50% at the concentration of inhibitor (β -mercaptoethanol) equal to 250,0 мкМ, and at the concentration of inhibitor (dithioeritritola) equal to 7,0 мкМ. In addition, the studies enabled to confirm the assumption about the complex nature of the inhibition by thiols of the different structure of the reaction of peroxidase oxidation of *o*-dianisidine.

Введение. Пероксидаза – один из весьма распространенных ферментов, интерес к изучению которого с годами не ослабевает. Повсеместное присутствие этого фермента в растительных и животных тканях, а также в составе первичных метаболитов грибов и бактерий дает основание считать его жизненно важным белком высших и низших организмов. Он является индуцибельным, реагирует на самые разнообразные воздействия, изменяя при этом набор своих изоэнзимов либо повышая активность уже присутствующих молекулярных форм.

Корневище хрена издавна используется в народной медицине как противовоспалительное, мочегонное, раздражающее, витаминное, отхаркивающее, фитонцидное, противогрибковое, противомикробное и противогрибковое средство.

Пероксидаза хрена (КФ 1.11.1.7) (рис. 1) является одним из наиболее изученных ферментов своего класса [1].

Пероксидаза хрена – самый популярный биоаналитический фермент, который позволяет детектировать перекись водорода и ферменты, ее производящие [3], кроме того, широко применяется в аналитической биохимии и биотехнологии в качестве маркера антител и различных антигенов [4, 5].

Хотя пероксидазы обнаруживаются в тканях практически всех растений, в настоящее время основным источником коммерчески доступной пероксидазы являются корни хрена (*Armoracia rusticana*) [6].

В свойствах и действии различных пероксидаз много общего, хотя и имеются некоторые специфические особенности в отдельных стадиях катализируемых ими процессов. Пероксидаза окисляет полифенолы и некоторые ароматические амины. Многие органические соединения,

реагируя с кислородом воздуха, образуют пероксиды. Например, хинон, образующийся при окислении полифенола кислородом воздуха, может существовать как в хиноидной, так и в перекисной форме. Особенно легко пероксиды образуются при окислении кислородом воздуха соединений, имеющих неперекрещенные связи между двумя атомами углерода: терпенов, ненасыщенных жирных кислот, каротиноидов. Пероксиды этих соединений под действием пероксидазы окисляют полифенолы. Многочисленные фенолы, аминфенолы и некоторые аминокислоты подвергаются дегидрированию.

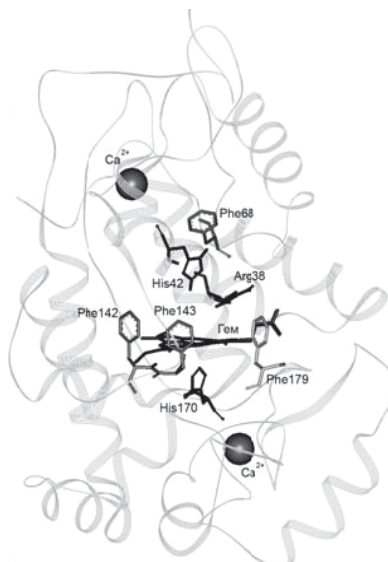


Рис 1. Общий вид молекулы пероксидазы хрена со стороны входа в активный центр, формируемого четырьмя остатками фенилаланина [2]

Многообразие субстратов позволяет предположить, что в реакциях пероксидазного окис-

ления могут реализовываться различные механизмы действия фермента [7, 8].

Ингибиторами фермента является целый комплекс соединений: натрий азид, цианин, L-цистеин, бихромат, этилентеиомочевина, гидроксил-амин, сульфиды, ванадат, *п*-аминобензойная кислота, Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} [9, 10].

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики реакции пероксидазного окисления *о*-дианизида перекисью водорода в присутствии тиолов.

Основная часть. В работе использовали *о*-дианизидин марки «ч» («Реахим», Россия), пероксидазу хрена со спектральным показателем чистоты $E_{403} / E_{278} = RZ = 0,45$.

Концентрацию фермента определяли спектрофотометрически при $\lambda = 403 \text{ нм}$ ($\epsilon = 10,2 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Известно, что концентрированные растворы пероксидазы окрашены в коричневый цвет и имеют характерные полосы поглощения при 403, 498, 548, 583 и 640 нм. Наиболее интенсивная полоса наблюдается при 403 нм (полоса Core) [3].

Концентрацию перекиси водорода («Реахим», Россия) определяли спектрофотометрически при $\lambda = 230 \text{ нм}$ ($\epsilon = 72,7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [11].

Физиологический раствор (0,1 мМ) – 0,18 г NaCl растворяли в 20,0 см³ воды.

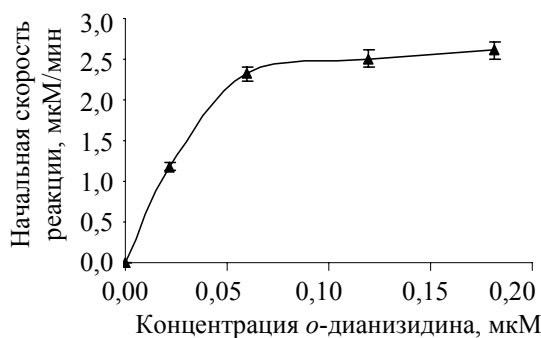
Растворы *о*-дианизида необходимых концентраций готовили в этаноле по навеске.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

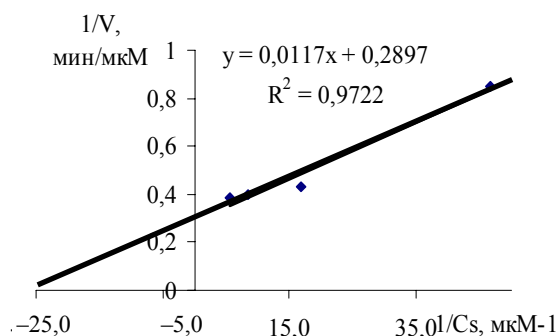
Конечные концентрации реагентов в разных сериях экспериментов указаны в подписях к рис. 2–4.

Реакции окисления *о*-дианизида перекисью водорода проводили при 20°C в физиологическом растворе.

В кварцевую кювету ($l = 1,0 \text{ см}$) последовательно вносили 2,0 см³ физиологического раствора, 0,1 см³ спиртового раствора *о*-дианизида и 0,3 см³ раствора пероксидазы. Реакцию инициировали добавлением 0,1 см³ перекиси водорода. Кинетические кривые регистрировали при непрерывном перемешивании на спектрофотометре SPECORD M40 (Carl Zeiss, ГДР) по изменению экстинкции при 460 нм ($\epsilon = 3,0 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [11].



а



б

Рис. 2. Зависимость начальной скорости пероксидазного окисления *о*-дианизида от его начальной концентрации (а); б – то же в координатах Лайнуивера-Берка.

Условия: 20°C; pH 6,1; 0,05 мМ перекись водорода; 0,06 мкМ активных центров пероксидазы

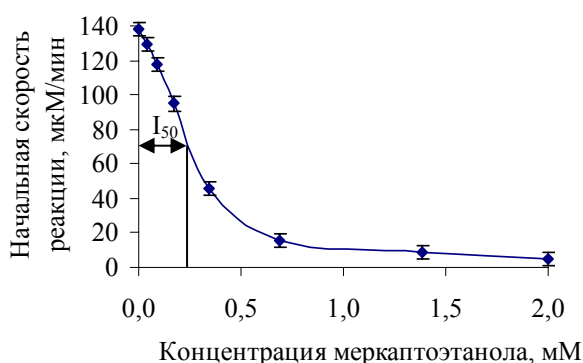


Рис. 3. Зависимость начальной скорости пероксидазного окисления *о*-дианизида от концентрации β-меркаптоэтанола.

Условия: 20°C; pH 6,1; 0,15 мМ перекись водорода; 0,09 мкМ активных центров пероксидазы; 0,09 мкМ *о*-дианизидин

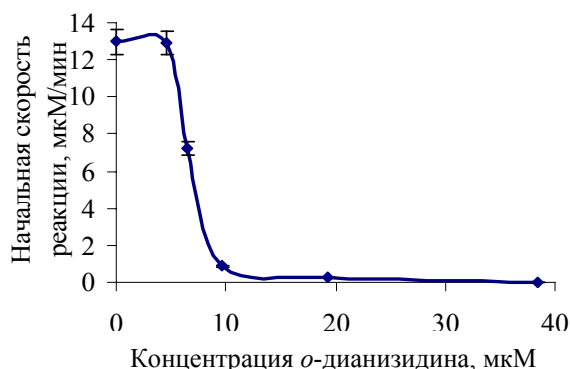


Рис. 4. Зависимость начальной скорости пероксидазного окисления *о*-дианизида от концентрации ДЭТ.

Условия: 20°C; pH 6,1; 0,003 мМ перекись водорода; 0,07 мкМ активных центров пероксидазы; 0,12 мМ *о*-дианизидин

При изучении влияния тиолов на скорость протекания реакции в кварцевую кювету вносили 0,1 см³ раствора β-меркаптоэтанола или дитиоэритритола (ДЭТ) определенной концентрации.

Начальные скорости реакции определяли как тангенс угла наклона касательной к началу кинетической кривой. Расчет проводили с помощью пакета программ «Kinetics» спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss, ГДР).

Зависимость начальной скорости пероксидазного окисления *o*-дианизидина от его начальной концентрации представлена на рис. 2, *a*.

Лианеризация кривой в координатах Лайнуивера-Берка (рис. 2, *б*) позволяет сделать вывод о том, что пероксидазное окисление *o*-дианизидина пероксидазой подчиняется уравнению Михаэлиса-Ментен. Установлено, что константа Михаэлиса (K_m) этой реакции составляет 0,04 мкМ, а максимальная скорость реакции (V_{max}) – 3,3 мкМ/мин. Полученные значения согласуются с литературными данными [8].

Дальнейшая работа была направлена на изучение влияния тиолов на скорость протекания ферментативной реакции окисления *o*-дианизидина пероксидазой хрена (рис. 3).

Установили, что скорость реакции ингибируется на 50% (I_{50}) при концентрации ингибитора (β-меркаптоэтанола), равной 250,0 мкМ [12], и концентрации ДЭТ – 7,0 мкМ (рис. 4).

Заключение. Выполнены кинетические исследования окисления *o*-дианизидина перекисью водорода, катализируемого пероксидазой хрена с показателем оптической чистоты $RZ = 0,45$. Установлено, что $K_m = 0,04$ мкМ и $V_{max} = 3,3$ мкМ/мин.

Изучено влияние β-меркаптоэтанола и ДЭТ на ферментативное окисление *o*-дианизидина. Реакция пероксидазного окисления *o*-дианизидина ингибируется на 50% при концентрациях ингибиторов 250,0 мкМ (β-меркаптоэтанол) и 7,0 мкМ (ДЭТ).

Исследования позволили подтвердить возможность использования пероксидаз для окисления тиолов.

Литература

1. Александрова, Е. Ю. Изучение пероксидазной активности в экстрактах из корневища и корней хрена и ее стабильность к различным воздействиям / Е. Ю. Александрова, М. А. Орлова, П. Л. Нейман // Вестн. моск. ун-та. – 2006. – Т. 47, № 5. – С. 350–352.
2. Газарян, И. Г. Особенности структуры и механизма действия пероксидаз растений / И. Г. Газарян, Д. М. Хушпулюян, В. И. Тишков // Успехи биол. химии. – 2006. – Т. 46. – С. 303–322.
3. Иванова, Т. М. О природе фенолоксидазного действия пероксидазы / Т. М. Иванова,

Б. А. Рубин // Биохимия. – 1962. – Т. 27, № 4. – С. 622–630.

4. Карамышев, А. В. Колориметрическое определение пероксидазной активности в присутствии полианиона / А. В. Карамышев, Т. В. Ступникова, И. Ю. Сахаров // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 1. – С. 36–39.

5. Григоренко, В. Г. Получение, свойства и применение рекомбинантной пероксидазы хрена: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.00.23 / В. Г. Григоренко; Моск. госуд. ун-т им. М. В. Ломоносова. – М., 2001. – 26 с.

6. Алпеева, И. С. Анионные пероксидазы и их применение в биоанализе: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15, 03.00.23 / И. С. Алпеева; Моск. госуд. ун-т им. М. В. Ломоносова. – М., 2007. – 27 с.

7. Рогожина, Т. В. Исследование активного центра и механизма действия пероксидазы с помощью функционально активных веществ: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.04 / Т. В. Рогожина; Якут. госуд. сельскохоз. акад. – Саратов, 2005. – 21 с.

8. Лебедева, О. В. Влияние никотинамидадениндинуклеотида на кинетику реакции пероксидазного окисления ферроцианида калия / О. В. Лебедева // Вестн. моск. ун-та. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 195–198.

9. Карасева, Е. И. Пероксидазное окисление 3, 3', 5, 5'-тетраметилбензидина в присутствии 2, 4-динитрозорезорцина и полисульфанов резорцина и 2, 4-динитрозорезорцина / Е. И. Карасева, Ю. П. Лосев, Д. И. Метелица // Биоорган. химия. – 2002. – Т. 28, № 2. – С. 147–155.

10. Ферментативное определение ингибиторов пероксидаз и алкогольдегидрогеназ различного происхождения / Т. Н. Шеховцова [и др.] // Химия и компьютер. моделирование. [Электронный ресурс]. – 2002. – Режим доступа: http://chem.kstu.ru/butlerov_comm/vol3/cd-a5/data/jchem&cs/russian/n9/appl9/analit2001/pdf/1ach2.pdf. – Дата доступа: 15.01.2010.

11. Лебедева, О. В. Кинетическое изучение реакции окисления *o*-дианизидина перекисью водорода в присутствии пероксидазы из хрена / О. В. Лебедева, Н. Н. Угарова, И. В. Березин // Биохимия. – 1977. – Т. 42, № 8. – С. 1372–1379.

12. Буткевич, О. Г. Кинетика пероксидазной реакции окисления *o*-дианизидина перекисью водорода в присутствии β-меркаптоэтанола / О. Г. Буткевич, Е. А. Флюрик // Наука – шаг в будущее [Электронный ресурс]: материалы 3-й науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ». – Минск, 3–4 дек. 2009 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2009. – С. 19–20. – Электрон. дан. (17 Мб). – Минск, 2009 г. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

Поступила 26.03.2010

УДК 578.81

А. П. Райский, ассистент (БГТУ); О. В. Дмитриева, инженер (БГТУ);
А. А. Почтенная, студентка (БГТУ); Н. А. Белясова, доцент (БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ ПРАЙМЕРОВ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ФАГОВ ГРУППЫ P034

В работе представлены результаты подбора праймеров для бактериофагов лактококков группы P034. На основании анализа секвенированных последовательностей генома фага BIM BV-37 подобрана структура четырех наборов олигонуклеотидных праймеров, обеспечивающих амплификацию характерных для ДНК фагов группы P034 фрагментов. ПЦР-анализ коллекционных фагов группы P034 с разработанными наборами праймеров показал пригодность одной из пар, которая обеспечивает получение ампликонов размером 392 пар нуклеотидов. Продукты амплификации уникальных последовательностей фага BIM BV-37 и родственных ему изолятов отличаются размерами от аналогичных продуктов, образующихся при ПЦР-детекции представителей групп c2, 936 и P335. Праймеры были использованы для обнаружения фагов в составе сырого молока и молочных продуктах.

We present here the results of the primers selection for lactococcal bacteriophage group P034. Based on analysis of the sequenced genome of phage BIM BV-37 structure were designed four sets of oligonucleotide primers to ensure amplification characteristic of P034 phage DNA fragments. PCR analysis of the collections of phage group with P034-developed set of primers showed the suitability of one of the pairs, which ensures obtaining amplicons size 392 base pairs. PCR products were unique sequences of phage BIM BV-37 and kindred isolates vary in size from similar products produced in the PCR detection of representatives of groups c2, 936 and P335. PCR primers for timely detection of lactophages species P034 in milk raw materials and other objects with their DNA were used.

Введение. В настоящее время в учреждениях Республики Беларусь, призванных осуществлять контроль за распространением лактофагов, а также составлять ассоциации заквасочных культур для выявления вирулентных лактофагов и лизогенных бактерий используют методы титрования проб на потенциально чувствительных бактериях. Этот малоэффективный подход опасен тем, что заранее невозможно предсказать – будут ли подобранные наугад бактерии поддерживать репродукцию фагов, содержащихся в пробе [1, 2]. Гораздо более надежным и оперативным является другой метод детекции фагов – основанный на ПЦР-анализе. Этот метод нашел довольно широкое распространение в странах Европы, в Америке, Австралии, где используется для выявления в сырье, воде, полуфабрикатах, заквасках, а также в готовых продуктах лактофагов доминирующих в этих странах групп – c2, 936 и P335 [3, 4, 5]. Для ПЦР-детекции фагов названных групп сконструированы олигонуклеотидные праймеры, обеспечивающие амплификацию фрагментов генов, уникальных для каждой группы. Однако для лактофагов группы P034 таких праймеров не создано, поскольку эти фаги встречаются крайне редко в странах, где эффективно борются с фаголизисом, и P034-фаги остаются малоизученными. В то же время, как показано ранее [6], фаги группы P034 составляют более 17% изолятов доминирующих в Беларуси лактофагов, что предопределяет необходимость разработки

способа их ПЦР-детекции. Для успешной борьбы с фаговой инфекцией и предотвращения развития фаголизиса необходимо иметь возможность вовремя выявлять фаги всех групп.

В данной работе представлены результаты подбора праймеров для создания способа детекции фагов группы P034.

Объекты и методы исследования. В работе использовали вирулентные лактофаги, выделенные из кисломолочных продуктов производства различных предприятий Республики Беларусь [7]. Фаги титровали на чувствительных тест-культурах *Lactococcus lactis* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии.

Получение фаголизатов с высоким титром осуществляли в жидкой среде M17 в присутствии 0,5% глюкозы и 5 мМ CaCl₂.

Для выделения ДНК осажденные центрифугированием при 36 600 g в течение 40 мин фаговые частицы ресуспендировали в 100 мкл ТЕ-буфера, добавляли 5 мкл 10% SDS и выдерживали в течение 5 мин при 70°C. Затем добавляли 20 мкл 5М ацетата калия и помещали на лед на 30 мин. Центрифугировали при 15 500 g 15 мин при 4°C. Отбирали супернатант и добавляли 250 мкл этанола. Центрифугировали при 15 500 g в течение 5 мин при 4°C. Этанол тщательно удаляли, ДНК ресуспендировали в ТЕ-буфере.

ПЦР-анализ осуществляли в объеме 50 мл, содержащем 1 μмоль/л каждого из трех пар

праймеров, специфичных по отношению к фрагментам групп с2, 936 и P335; 1,25 U *Taq*-полимеразы ДНК («Fermentas», Литва), *Taq*-буфер 1x и 1 мкл лизата ($T = 10^8$ БОЕ/мл). В качестве контроля вместо лизата в рабочую смесь вносили 1 мкл стерильной среды M17. Амплификацию осуществляли в термоциклере «Терцик» при следующих режимах: 3 мин при 94°C, 35 циклов по 30 с при 94°C, 1 мин при 50°C и 1 мин при 72°C, последний шаг – 7 мин при 72°C. ПЦР-продукты разделяли с использованием 1,5%-ного агарозного геля в ТАЕ-буфере, окрашивали бромистым этидием и визуализировали в УФ ($\lambda = 280$ нм).

Праймерами служили следующие последовательности: для фагов группы с2 – 5' SAATCGAAGCAGGTGTAAAGTTTCGAGAAC 3', 5' GCTTTATCCATTTGTAGGTATGCTTCTGC 3'; для фагов группы 936 – 5' ATCAGTTGGCTCAATGGAAGACCAAGCGG 3', 5' GTTGCTTCTGCTGTTGGTGTCAAATGAGGA 3'; для фагов группы P335 – 5' GAAGCTAGGCGAATCAGTAAACTTGCTAG 3', 5' CGGCTATCTCGTCAATTGTTCCGGTTGC 3'.

Результаты и их обсуждение. Для разработки праймеров требуется подобрать фрагмент молекулы ДНК таким образом, чтобы два его концевых участка отличались бы по своей структуре генетической консервативностью и присутствовали только в составе бактериофагов лактококков группы P034 но, в тоже время, отсутствовали в ДНК других групп фагов или генах бактерий.

Кроме того, для возможности использования разрабатываемых праймеров в мультиплексной ПЦР, размер образуемого при амплификации фрагмента должен отличаться от таковых для фагов остальных групп.

Сопоставление полученных в ходе секвенс-анализа последовательностей нуклеотидов генома фага BIM BV-37 с информацией в базе данных BLAST 2.2.18+ (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast>) показало, что в составе известных фаговых геномов отсутствуют гомологичные последовательности. С использованием программы Primer BLAST (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/tools/primer-blast/index.cgi>) к секвенированным последовательностям подобрали четыре пары праймеров, не имеющих гомологии с геномами других организмов, последовательности которых есть в базе данных BLAST, чтобы изначально исключить возможность получения ложноположительных результатов.

Нуклеотидные последовательности праймеров представлены в табл. 1.

Каждая из подобранных пар праймеров обеспечивала амплификацию фрагмента ДНК фага BIM BV-37 с образованием ам-

пликона соответствующего размера, но лишь одна из них (P1A и P1B) приводила к образованию ампликонов в ПЦР ДНК других представителей группы P034. На рисунке приведены результаты мультиплексной ПЦР, в которой использованы 7 пар олигонуклеотидных праймеров. Матрицами служили ДНК фагов разных групп.

Таблица 1

Структуры подобранных праймеров

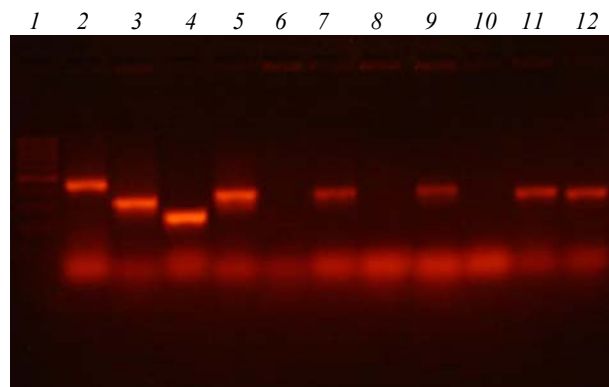
Праймер	Последовательность нуклеотидов	Продукт амплификации, bp
P034A	5' TCAAACCTCTTGTAAGTTAATTTACCCC 3'	376
P034B	5' GTCCAGTTGTTGGTGGAGTCA 3'	
P1A	5' ACCTGAAACACTTCCCCGTCCA 3'	392
P1B	5' GCGGTTTCATGGGTCGAGTGGT 3'	
P4A	5' ACGTTGCCCGAACGAAAGGT 3'	369
P4B	5' CAACCCTTTGCGGGGCGTCT 3'	
P5A	5' ACGCCACCTAAGACGCCACC 3'	380
P5B	5' TGCCACTGAACAAGGGTGCGCA 3'	

Как следует из представленных данных, три пары олигонуклеотидных праймеров (P034A, P034B; P4A, P4B; P5A, P5B) гомологичны лишь фрагментам ДНК фага BIM BV-37 (группа P034). То обстоятельство, что ДНК BIM BV-41 лактофагов, чьи вирионы имеют короткие хвостовые отростки, не содержат последовательностей, амплификация которых возможна с использованием указанных праймеров, свидетельствует, скорее всего, о том, что при определении структуры олигонуклеотидов за основу был взят один из секвенированных фрагментов ДНК BIM BV-37, который уникален для данного изолята и не встречается в ДНК других представителей группы P034.

Пара праймеров P1A и P1B позволила зарегистрировать образование ампликонов 392 bp и для других представителей группы P034 (E15, BIM BV-41).

Таким образом, подобранные олигонуклеотидные праймеры (P1A и P1B) позволяют проводить детекцию фагов P034 и одновре-

менно отличать фаги данной группы от представителей групп Р335, 936 и с2, амплификация ДНК которых приводит к образованию ПЦР-продуктов размером 196, 318 и 444 п. н. соответственно.



1 – 100 bp маркер; 2 – B1M BV-28 (с2А,В);
3 – B1M BV-27 (936А,В); 4 – x411-f (Р335А,В);
5 – B1M BV-37 (Р034А,В); 6 – B1M BV-41 (Р034А,В);
7 – B1M BV-37 (Р4А,В); 8 – B1M BV-41 (Р4А,В);
9 – B1M BV-37 (Р5А,В); 10 – B1M BV-41 (Р5А,В);
11 – B1M BV-37 (Р1А,В); 12 – B1M BV-41 (Р1А,В)

Продукты амплификации ДНК лактофагов
в мультиплексной ПЦР

Для изучения чувствительности метода ПЦР и определения порога чувствительности провели амплификацию лизатов фагов B1M BV-37 и B1M BV-41, представителей группы Р034 в серии последовательных разведений. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты ПЦР-детекции лактофагов
в образцах продуктов**

Титр лизата, БОЕ/мл	Регистрация ампликонов для лизатов фагов	
	B1M BV-37	B1M BV-41
10 ⁹	+	+
10 ⁸	+	+
10 ⁷	+	+
10 ⁶	+	+
10 ⁵	+	+
10 ⁴	+	–
10 ³	–	–

Таким образом, условия проведения ПЦР и разработанные праймеры позволяют выявлять фаги группы Р034 в достаточно низкой концентрации 10⁴–10⁵ БОЕ/мл. Кроме того, детекция фагов методом ПЦР не требует наличия чувствительных к ним тест-культур, что значительно

повышает вероятность своевременного обнаружения бактериофагов.

Разработанный способ ПЦР-детекции фагов группы Р034 в мультиплексной ПЦР опробован при выявлении лактофагов в образцах кисломолочных продуктов (34 образца). Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты ПЦР-детекции лактофагов
в образцах продуктов**

Продукт (предприятие-изготовитель)	Размер ампли- кона, bp
Сырок творожный (ГМЗ г. Новогрудок)	444
Сыр «Голландский» (ГМЗ г. Щучин)	
Сметана (ГМЗ г. Щучин)	
Масса творожная (ГМЗ г. Могилев)	
Творог «Нежирный» (ГМЗ г. Новогрудок)	196
Творог 9% (ГМЗ г. Щучин)	392
Сметана 10% (ГМЗ г. Барановичи)	
Творог 5% (Глубокский МКК)	318
Сыр «Российский» (ГМЗ г. Ружаны)	
25 проб молока и продуктов	Не выявлено

Полученные результаты подтверждают возможность использования разработанных олигонуклеотидных праймеров для детекции и идентификации редких фагов группы Р034 семейства *Podoviridae*.

Дальнейшие исследования возможности обнаружения фагов методом мультиплексной ПЦР и использование праймеров для фагов других представителей заквасочной микрофлоры, как, например, *Lactobacillus* [8], позволит в одной реакции обнаруживать фаги нескольких родов молочнокислых бактерий.

Закключение. Разработаны олигонуклеотидные праймеры для ПЦР-детекции редких фагов группы Р034. С помощью разработанных праймеров, совместно с уже известными последовательностями, специфичными к геномам фагов групп с2, 936 и Р335, в ходе мультиплексной ПЦР выявлены лактофаги четырех групп в молоке и молочных продуктах.

Работа выполнена в рамках финансируемого задания ГППИ (2006–2010 гг.) «Новые биотехнологии».

Литература

1. Boucher, I. Phages of *Lactococcus lactis*: an ecological and economical equilibrium / I. Boucher,

S. Moineau // Recent Res. Devel. Virol. – 2001. – Vol. 3. – P. 243–256.

2. Characterization and classification of virulent bacteriophages isolated from a cheddar cheese plant // C. N. Casey [et al.] // J. Appl. Bacteriol. – 1993. – Vol. 74. – P. 268–275.

3. Species and type phages of lactococcal bacteriophages / A. W. Jarvis [et al.] // Intervirology. – 1991. – Vol. 32. – P. 2–9.

4. Labrie, S. Multiplex PCR for detection and identification of lactococcal bacteriophages / S. Labrie, S. Moineau // Applied and Environmental Microbiology. – 2000. – Vol. 66, № 3. – P. 987–994.

5. Multiplex PCR for the detection and identification of dairy bacteriophages in milk // B. del

Rio [et al.] // Food Microbiology. – 2007. – Vol. 24. – P. 75–81.

6. Raiski, A. Biodiversity of *Lactococcus lactis* bacteriophages in the Republic of Belarus / A. Raiski, N. Belyasova // Int. J. Food Microbiol. – 2009. – Vol. 130. – P. 1–5.

7. Фенотипическая характеристика лактофагов молочных продуктов / А. П. Райский [и др.] // Наука и инновации. – 2008. – № 4. – С. 36–40.

8. Detection and identification of *Lactobacillus helveticus* bacteriophages by PCR / M. Zago [et al.] // J. Dairy Res. – 2008. – Vol. 75. – P. 196–201.

Поступила 26.03.2010

УДК 577.151+577.152.18

Е. А. Флюрик, ассистент (БГТУ); В. Н. Леонтьев, доцент (БГТУ);
В. В. Кононович, студентка (БГТУ)**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ
ГРИБА *TRICHODERMA VIRIDE* Ф-84 – ПРОДУЦЕНТА
ВНЕКЛЕТОЧНОЙ ТИОЛОКСИДАЗЫ**

Статья посвящена изучению влияния физико-химических факторов среды – концентрации индуктора, температуры, уровня аэрации и времени культивирования мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 – на продукцию внеклеточной тиолоксидазы в лабораторных условиях. Оптимальные условия культивирования мицелиального гриба определяли с использованием метода Рехтшафнера при $n \geq 4$, представляющего собой разновидность несимметричных насыщенных планов.

The article covers the influence of physico-chemical environment factors – the concentration of inducer, the temperature, the level of aeration and the time of cultivation of filamentous fungi *T. viride* F-84 on the production of extracellular thioloxidase in the laboratory conditions. Optimal conditions for the cultivation of filamentous fungi was determined using the Rehtshafner method with $n \geq 4$, representing a variety of asymmetric saturated plans.

Введение. Грибы рода *Trichoderma* широко распространены в окружающей среде: почве, воде, торфе, на растительных остатках и других материалах, содержащих целлюлозу. В природе встречается в основном в конидиальной стадии. Колонии гриба имеют зеленоватую, сине-, голубовато-, изумрудно- и темно-зеленую окраску с белым опущенным краем. *Trichoderma* относится к мезофилам с оптимальной температурой роста 25–35°C. Колонии гриба растут быстро, достигая 9,0 см в диаметре за 4 дня при температуре 20°C, за 3 дня при температуре 25°C. Оптимальным для питательной среды является интервал pH от 4,5 до 6,0. При pH выше 7,0 рост гриба замедляется [1].

Грибы рода *Trichoderma* известны как активные продуценты разнообразных ферментов ксиланазы, целлюлазы, пектиназы, которые успешно применяются в различных отраслях промышленности. В коллекции микроорганизмов кафедры биотехнологии и биоэкологии имеется штамм *Trichoderma viride* Ф-84, который является продуцентом внеклеточной тиолоксидазы (КФ 1.8.3.2 тиол : кислородоксидоредуктаза). Данный штамм был выделен из образцов почв газораспределительной станции, загрязненных меркаптанами. Ранее установили, что внеклеточная тиолоксидаза мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 является индуцибельным ферментом и индуктором биосинтеза выступает β-меркаптэтанол [2].

Фермент тиолоксидаза, согласно классификации, разработанной комиссией Международного биохимического союза, относится к классу оксидоредуктаз, действующих на серосодержащие группы доноров (оксидоредуктаза, КФ 1.8).

Тиолоксидазы являются двухсубстратными ферментами, и в качестве донора электронов и протонов выступает тиол, а в качестве акцептора могут выступать кислород и другие соединения,

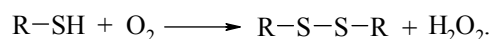
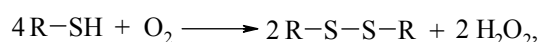
представленные в табл. 1. В качестве акцептора электронов могут выступать NAD^+ или NADP^+ , цитохром, кислород, дисульфидные соединения и некоторые другие вещества [3].

Таблица 1

Классификация тиолоксидаз

1	Оксидоредуктазы
1.8	Действуют на серосодержащие группы доноров
1.8.1	Акцептором служит NAD^+ или NADP^+
1.8.2	Акцептором служит цитохром
1.8.3	Акцептором служит кислород
1.8.4	Акцептором служит дисульфидное соединение
1.8.5	Акцептором служит хинон или родственное соединение
1.8.7	Акцептором служит железосеропротеид
1.8.99	Используют другие акцепторы

Реакции, катализируемые тиолоксидазой, можно представить в общем виде:



Тиолоксидазы могут быть как внутриклеточными, так и внеклеточными. Наибольшее значение имеют микроорганизмы, продуцирующие внеклеточные ферменты, т. к. процесс выделения внутриклеточных ферментов значительно сложнее.

Внеклеточная тиолоксидаза, осуществляющая окисление сульфгидрильных групп, обнаружена у целого ряда грибов и дрожжей, например, у мицелиального гриба *Penicillium sp.* K-6-5 [4]. Тиолокисляющий фермент, выделенный из мицелиального гриба *Aspergillus niger* [5], обладал способностью окислять восстановленный глутатион с поглощением молекулярного кислорода и образованием перекиси водорода. Необходимо

отметить, что в грибах *Piricularia oryzae* и *Piricularia versicolor* также был обнаружен фермент, обладающий тиолоксидазной функцией, он катализирует реакции окисления тиофенола, тиоацетата, диэтилдитиокарбамата натрия в дисульфидные формы [6]. При скрининге альтернативных путей окисления у *Saccharomyces cerevisiae*, авторы [7] обнаружили флавопротеин, обладающий тиолоксидазной функцией. Данный фермент катализирует O_2 -зависимый процесс образования дисульфидных связей в белках. Кроме того, тиолоксидазная активность обнаружена у таких ферментов, как – пероксидаза [8] и Cu, Zn-супероксид-дисмутаза [9].

Способность тиолоксидаз окислять сульфгидрильные группы нашла применение при разработке метода дезодорации меркаптанов – высокотоксичных веществ, имеющих неприятный запах. Меркаптаны широко используются для одоризации природного газа, который не имеет цвета и запаха. Для дезодорации объектов, загрязненных меркаптанами, на кафедре биотехнологии и биоэкологии был разработан ферментный препарат ТУ РБ 101478806.001-2004 «Препарат ферментный «АНТИ-ОДОР». Препарат создан на основе штамма мицелиального гриба *T. viride* Ф-84, который хранится в коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии.

Целью настоящей работы было изучение влияния физико-химических факторов среды (концентрации индуктора, температуры, уровня аэрации и времени культивирования мицелиального гриба *T. viride* Ф-84) на биосинтез внеклеточной тиолоксидазы в лабораторных условиях.

Основная часть. Для определения оптимальных условий культивирования применяются разнообразными математические методы, например метод Эйлера, Рунге-Кутты, метод прогноза-коррекции Адамса-Бемфорса-Маултона, метод Рехтшафнера и др.

Для определения оптимальных условий культивирования мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 использовали метод Рехтшафнера при $n \geq 4$, представляющий собой разновидность несимметричных насыщенных планов. Спектр подобных планов получается при извлечении k строк из матрицы спектра ПФЭ (полный факторный эксперимент) 3^n в соответствии с определенными правилами [10].

В качестве центра плана использовали оптимальные значения по четырем критериям: концентрация индуктора, pH питательной среды, уровень аэрации и время культивирования, при которых достигается максимальный биосинтез внеклеточной тиолоксидазы штаммом *T. viride* Ф-84.

Область действия определили исходя из выражения:

$$X_i^0 - \Delta X_i \geq X_i \leq X_i^0 + \Delta X_i, i = 1, 2, \dots, n.$$

Значение ΔX выбирали для каждого критерия, оно зависит от величины оптимума (табл. 2).

Таблица 2

Критерии насыщенного плана Рехтшафнера при $n \geq 4$

Значение	Концентрация индуктора (X_1), об. %	pH питательной среды (X_2)	Аэрация воздухом (X_3), м ³ /м ³ питательной среды в 1 ч	Время культивирования (X_4), сут
-1	0,05	4,6	0,5	1
0	0,20	5,1	1,0	5
1	0,35	5,6	1,5	9

В табл. 3 приведены значения критериев в соответствии с насыщенным планом Рехтшафнера.

Таблица 3

Распределение критериев в соответствии с насыщенным планом Рехтшафнера

Номер опыта	X_1	X_2	X_3	X_4
1	0,05	4,6	0,5	1
2	0,05	5,6	1,5	9
3	0,35	4,6	1,5	9
4	0,35	5,6	0,5	9
5	0,35	5,6	1,5	1
6	0,35	5,1	1,0	5
7	0,20	5,6	1,0	5
8	0,20	5,1	1,5	5
9	0,20	5,1	1,0	9
10	0,35	5,6	0,5	1
11	0,35	4,6	1,5	1
12	0,35	4,6	0,5	9
13	0,05	5,6	1,5	1
14	0,05	5,6	0,5	9
15	0,05	4,6	1,5	9

В соответствии с данными, приведенными в табл. 3, проводили культивирование мицелиального гриба *T. viride* Ф-84. Культивирование гриба осуществляли на установке Environmental Shaker-Incubator ES-20 («BioSan», Латвия) в сусло-бульоне (6–8°Б).

Из качалочных колб отбирали аликвоты культуральной жидкости (КЖ) по 2,0 мл, центрифугировали их на центрифуге MPW-310 15 мин при 5600×g и затем подвергали гель-хроматографированию. На колонку 1,2×90 см, заполненную гелем TOYOPEARL HW-55 (Toyo Soda, Япония), вносили 1,0 мл супернатанта и элюировали уравнивающим

0,1 М Na-фосфатным буферным раствором (рН 7,0). Определение активности внеклеточной тиолоксидазы в КЖ осуществляли полярографическим методом на полярографе POLAROGRAPHIC ANALYZER PA2 (Чехословакия) с применением электрода Кларка. Данный метод основан на определении скорости потребления кислорода при окислении β-меркаптоэтанола в жидкой среде.

На рис. 1 и 2 представлены примеры профилей элюирования внеклеточных белков КЖ *T. viride* Ф-84, полученные с помощью гель-хроматографии при разных условиях культивирования.

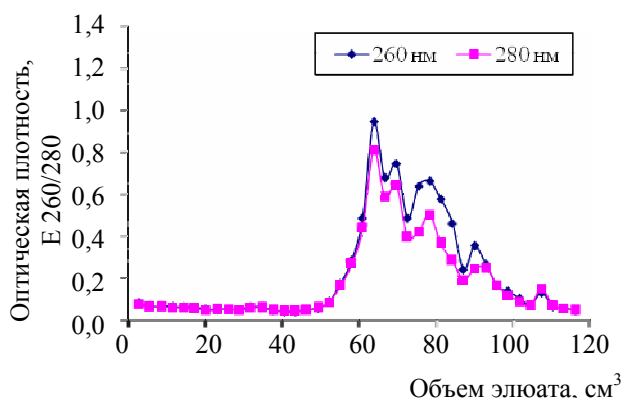


Рис. 1. Профили элюирования внеклеточных белков культуральной жидкости мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 (опыт № 1).

Условия: концентрация индуктора 0,05 об. %; рН питательной среды 4,6; время культивирования 1 сут; питательная среда – сусло-бульон; уровень аэрация 0,5 м³/м³

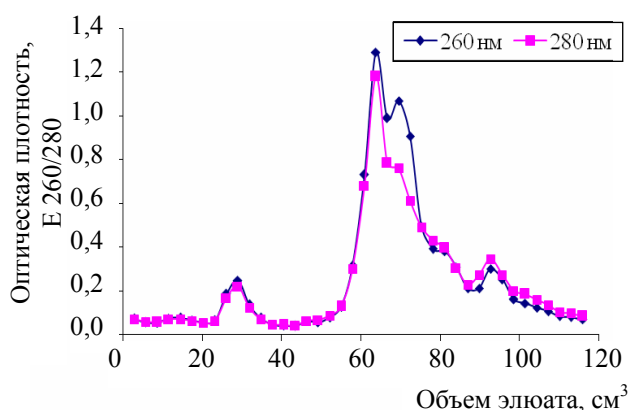


Рис. 2. Профили элюирования внеклеточных белков культуральной жидкости гриба *T. viride* Ф-84 (опыт № 7).

Условия: концентрация индуктора 0,2 об. %; рН питательной среды 5,6; время культивирования 5 сут; питательная среда – сусло-бульон; уровень аэрация 1,0 м³/м³

Заключение. В качестве критериев, эффективно отражающих эффективность биосинтеза фермента, выбрали определение удельно-

го содержания фермента в КЖ и его активности, которые определяли с помощью методов гель-хроматографии и полярографии. Установили, что наивысшая продукция фермента грибом *T. viride* Ф-84 достигается при следующих параметрах культивирования: концентрация индуктора 0,20 об. %; рН питательной среды 5,6; время культивирования 5 сут; уровень аэрация 1,0 м³/м³; питательная среда – сусло-бульон.

Литература

1. Samuels, G. J. *Trichoderma*: a review of biology and systematics of the genus / G. J. Samuels // *Mycological Research*. – 1996. – Vol. 100, № 8. – P. 923–935.
2. Флюрик, Е. А. Индукция биосинтеза внеклеточного фермента тиолоксидаза микроорганизмами / Е. А. Флюрик, В. Н. Леонтьев // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органич. в-в.* – 2008. – Вып. XIV. – С. 177–180.
3. Диксон, М. Классификация ферментов / М. Диксон, Э. Уэбб // *Ферменты: в 3 т.* / М. Диксон, Э. Уэбб; под ред. В. К. Антонова, А. Е. Браунштейна; пер. с англ. Л. М. Гиномана, М. И. Левят. – М., 1982. – Т. 1. – Гл. 5. – С. 291–329.
4. Kusakabe, H. Purification and properties of a new enzyme, glutathione oxidase from *Penicillium sp.* K-6-5 / H. Kusakabe, A. Kuninaka, H. Yoshino // *Agr. and Biol. Chemistry*. – 1982. – Vol. 46, № 8. – P. 2057–2067.
5. De la Motte, R. S. *Aspergillus niger* sulfhydryl oxidase / R. S. De la Motte, F. W. Wagner // *Biochemistry*. – 1987. – Vol. 26. – P. 7363–7371.
6. Thiooxidase, a new sulfhydryl-oxidizing enzyme from *piricularia oryzae* and *polyporus versicolor* / H. A. Neufeld [et al.] // *The J. of Biol. Chemistry*. – 1958. – Vol. 232, № 2. – P. 1093–1099.
7. A flavoprotein oxidase defines a new endoplasmic reticulum pathway for biosynthetic disulphide bond formation / C. S. Sevier [et al.] // *Nature cell biology*. – 2001. – Vol. 3, № 9. – P. 874–882.
8. Characterization of sheep lacrimal-gland peroxidase and its major physiological electron donor / A. Mazumdar [et al.] // *Biochem. J.* – 1996. – Vol. 314. – P. 413–419.
9. Thiol oxidase activity of copper, zinc superoxide dismutase stimulates bicarbonate-dependent peroxidase activity via formation of a carbonate radical / C. Karunakaran [et al.] // *Chem. Research in Toxicology*. – 2005. – Vol. 18, № 3. – P. 494–500.
10. Красовский, Г. И. Планирование эксперимента / Г. И. Красовский, Г. Ф. Филаретов. – Минск: Изд-во БГУ, 1982. – 302 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 579.6.083.1.088.1:615.28

С. В. Шевеленко, магистрант (БГТУ);

А. А. Кучко, студент (БГТУ); Н. А. Белясова, доцент (БГТУ)

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТАБОЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УЧАСТВУЮЩИХ В БИООБРАСТАНИИ АЭРОБНЫХ И АНАЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИОЦИДОВ

В данной работе рассмотрена достаточно актуальная для современного мира проблема биообрастания, ее причины и способы решения. Один из наиболее распространенных подходов для решения поставленной проблемы – это введение в состав материалов объектов, подверженных разрушающему действию микроорганизмов, биоцидных добавок. Исследование антибактериальных свойств таких полимерных материалов осуществляли, используя разработанные в нашей лаборатории количественные методы, основанные на метаболических особенностях аэробных и анаэробных микроорганизмов, а также стандартизированные качественный и количественный методы. В качестве тест-культур взяли облигатно анаэробные сульфатредуцирующие бактерии, которые осуществляют единственный способ запасаения энергии – сульфатное дыхание, и облигатно аэробные бактерии *Pseudomonas fluorescens*. Экспериментальные данные позволили сделать вывод, что применение количественных методов дает более объективную оценку бактериостойкости биозащищенных материалов, чем качественных. Кроме того, в ряде случаев целесообразно использование именно количественных методов, основанных на метаболической активности микроорганизмов. Также на основании корреляции результатов двух разработанных метаболических методов было сделано предположение о сходной чувствительности к биоцидам аэробных и анаэробных бактерий.

There have been considered a very vital problem of biofouling: it's causes and modes of solution. One of the most spread approach to settle this problem is injection of the biocide additives. Researches of antibacterial properties of the polymeric materials with biocides were carried out using special metabolic features of the aerobic and anaerobic microorganisms. As the test cultures in the study obligate anaerobic sulphate-reducing bacteria, which have a unique mode of the energy reserving is sulfate respiration, and obligate aerobic bacteria genus *Pseudomonas* were used. On the basis of the experimental facts was concluded that application of the quantitative methods is more objective than qualitative once. Moreover, in some cases the usage only metabolic methods can give an appropriate results. Besides the supposition about identical susceptibility to the biocides of the aerobic and anaerobic bacteria were made, because of the similar dates of the two metabolic qualitative methods.

Введение. Биообрастание представляет собой достаточно сложный процесс, который происходит при участии не какой-то одной определенной группы микроорганизмов, а в результате жизнедеятельности различных их групп, популяций [1]. Так, в аэробных условиях источником биообрастания сначала являются аэробные бактерии, которые образуют биопленки на поверхности объекта и создают матрикс, облегчающий прикрепление и развитие других популяций микроорганизмов, в частности, анаэробных бактерий. Популяции анаэробов используют органику, накопленную аэробными бактериями, в условиях истощения молекулярного кислорода и обычно завершают процессы биообрастания материалов. Накопление продуктов жизнедеятельности сложных ассоциаций, входящих в состав биообрастаний, или непосредственное участие микроорганизмов в электрохимических реакциях на поверхности субстрата приводит к биокоррозии – явлению, обуславливающему огромные экономические потери практически во всех отраслях

промышленности: электроэнергетике (повреждение бронированных кабелей связи), топливной, легкой, деревообрабатывающей промышленности, производстве строительных материалов, металлообработке. Ученные потери только по 14 наиболее развитым странам Европы и Северной Америки достигают не менее 2% от стоимости произведенной совокупной продукции, что составляет десятки миллиардов долларов ежегодно [2].

Основными участниками аэробной биокоррозии являются бактерии рода *Pseudomonas*, а 80% анаэробных разрушений обуславливают сульфатредуцирующие бактерии [3].

Одним из способов решения данной проблемы является создание биозащищенных материалов, содержащих биоцидные вещества [4]. При этом важно иметь уверенность, что такие материалы в одинаковой мере устойчивы к воздействию как аэробных, так и анаэробных бактерий.

Целью исследования стало испытание чувствительности наиболее распространенных

анаэробных и аэробных участников биообращений к биоцидным препаратам в составе материалов.

Основная часть. В качестве тест-систем использовали образцы полимерных биозащитных материалов, синтезированных в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ). В состав образцов был включен биоцидный компонент, содержание которого уменьшается в ряду 1→2→3→4→5→6.

На сегодняшний день существует только один стандартизированный количественный метод оценки устойчивости материалов к воздействию бактерий [5]. Его суть заключается в инкубировании аэробных бактерий на поверхности образца биозащитного материала в течение определенного времени с последующим смывом и определением числа сохранившихся жизнеспособность клеток.

Однако, реализация этого метода с опытными образцами показала, что данные материалы обладают очень развитой пористой поверхностью и хорошими адсорбционными свойствами, в результате, сохранившие жизнеспособность клетки остаются адсорбированными на поверхности образца и не образуют колонии при высева. Таким образом, возникает существенная погрешность в определении концентрации выживших клеток, что делает данный метод непригодным для указанных целей.

В то же время, известны подходы к определению степени биозащитности материалов, основанные на сопоставлении метаболической активности прикрепленных к поверхности образца бактерий. Эти методы обладают преимуществами при анализе антимикробных свойств пористых материалов с развитой поверхностью.

Для оценки метаболической активности анаэробных бактерий разработан количественный анаэробно-сuspензионный метод оценки устойчивости материалов к анаэробной биокоррозии [6]. В качестве тест-культур в нем используются облигатно анаэробные сульфатредуцирующие бактерии, осуществляющие специфический способ запасания энергии –

сульфатное дыхание, при котором происходит диссимиляционное восстановление соединений серы с образованием сероводорода и сульфидов [7]. Суть этого метода заключается в определении содержания сероводорода в культуральной жидкости после совместного инкубирования сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) с образцом в среде, не содержащей ионов железа, в специальном анаэробном биореакторе. Регистрацию количества сероводорода проводят фотокolorиметрически на основе цветной реакции образования метиленового синего (рис. 1).

Результаты анализа антимикробных свойств образцов материала с помощью анаэробно-сuspензионного метода приведены в табл. 1.

Таблица 1
**Метаболическая активность СРБ
в присутствии образцов биозащитного материала**

Образец	D_{670} , нм	$m(\text{H}_2\text{S})$, мкг	$C(\text{H}_2\text{S})$, мг/л
1	0,002	~ 0	~ 0
2	0,005	~ 0	~ 0
3	0,068	5,0	16,67
4	0,075	6,0	20,00
5	0,098	7,8	26,00
6	0,113	8,0	26,67

Можно заметить, что наилучшими антибактериальными свойствами обладают образцы под номерами 1 и 2. В их присутствии бактерии не осуществляют сульфатредукцию и сероводород не образуется. Остальные образцы можно расположить в ряд по ухудшению антибактериальных свойств по отношению к анаэробным бактериям:

3→4→5→6.

Для проверки правильности полученных результатов воспользовались стандартным качественным методом [8], основанным на инкубировании СРБ в питательной среде, содержащей железо, с последующей визуальной регистрацией образования черных зон сульфида, которые и учитываются при оценке бактериостойкости по трехбалльной шкале (рис. 2).

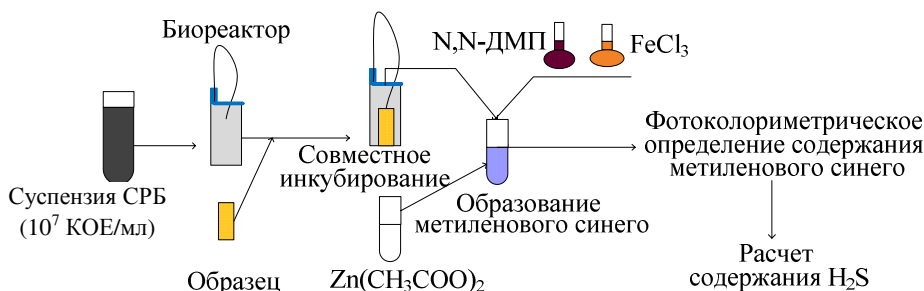


Рис. 1. Схема анаэробно-сuspензионного метода определения антибактериальных свойств биозащитных материалов

Из представленных на рис. 2 фотографий следует, что сульфиды железа не образуются в культурах СРБ только при совместном инкубировании с образцами 1 и 2, что, согласно методу [8], свидетельствует об их полной бактериостойкости.

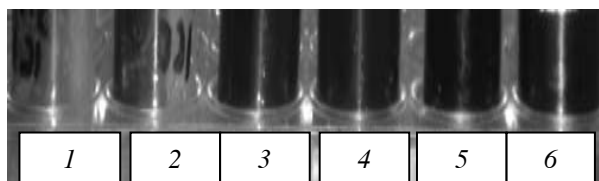


Рис. 2. Культуры СРБ после совместного инкубирования с образцами биозащитного материала

Культура СРБ с образцами 3–6 приобрела насыщенный черный цвет накопления сульфидов железа и характеризуется полной небактериостойкостью.

Таким образом, полученные с помощью разработанного метода данные об антибактериальных свойствах исследуемых образцов подтверждены результатами стандартного метода. При этом выявлены преимущества нового анаэробно-суспензионного метода: он дает возможность обнаружить различия в степени биозащитности у материалов, которые в стандартном методе оцениваются одинаково низким баллом – III.

Для оценки антибактериальных свойств образцов биозащитного материала по отношению к аэробным бактериям *Pseudomonas fluorescens* апробировали разрабатываемый нами метод оценки дыхательной активности клеток [9].

Для этого провели совместное инкубирование культуры бактерий, находящейся в log-фазе роста, с опытными образцами в течение суток. Затем создали благоприятные условия для интенсификации дыхательного процесса, помес-

тив данную суспензию с образцом в свежий питательный бульон с последующим динамическим измерением в нем остаточного содержания растворенного молекулярного кислорода (рис. 3). В основу принципа измерения положен амперометрический метод анализа [10]. На представленном ниже рис. 4 отображены графики зависимости содержания кислорода в культуральных жидкостях от длительности процесса дыхания.

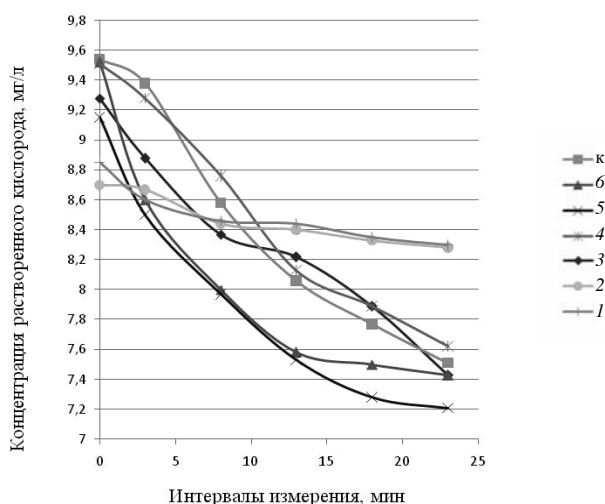


Рис. 4. Динамика изменения содержания кислорода в культуральной жидкости

Можно видеть, что в контроле (к) и четырех опытных пробах (номера 3, 4, 5, 6) происходит заметное снижение концентрации растворенного кислорода за 10 мин измерения. Это свидетельствует о высоком содержании в культуральной жидкости сохранивших жизнеспособность бактерий и, соответственно, низкой антибактериальной устойчивости исследуемых образцов. Наоборот, в пробах с образцами 1 и 2 содержание кислорода практически не изменилось.

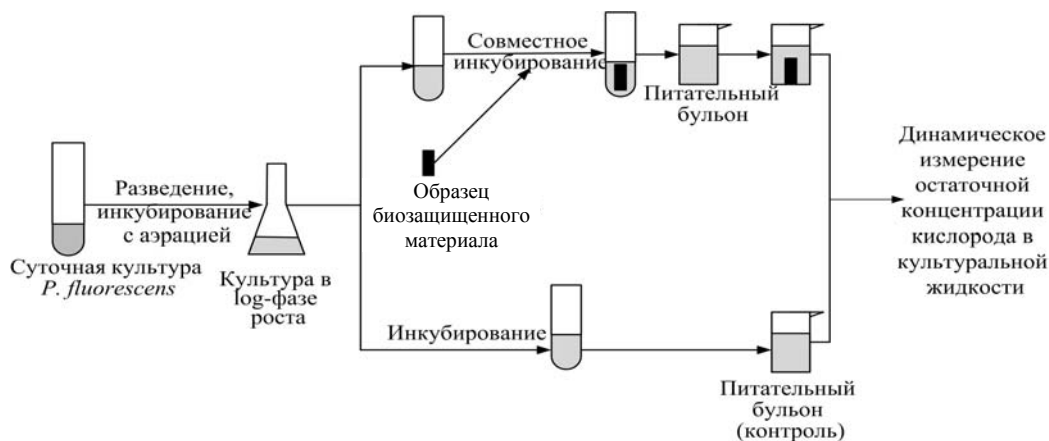


Рис. 3. Схема метода определения дыхательной активности бактерии

Из зависимости на рис. 5 следует, что с определенного момента измерения, приблизительно с 13 мин, интенсивность дыхания бактерий снижается и остаточная концентрация кислорода в культуральных жидкостях с образцами 3–6 постепенно уравнивается, т. е. нивелируется разница между антибактериальными свойствами образцов. Чтобы повысить разрешающую способность метода, в качестве основного показателя антимикробных свойств образцов использовали скорость потребления кислорода K , мг/л · мин:

$$K = \Delta C / \Delta t, \quad (1)$$

где ΔC – изменение концентрации кислорода за время Δt , мг/л; Δt – время измерения, мин.

За Δt приняли 13 мин, т. к. именно за это время достигается наиболее заметная разница между остаточной концентрацией кислорода в анализируемых пробах.

Результаты анализа дыхательной активности облигатно аэробных бактерий *Pseudomonas fluorescens* и сопоставительная оценка антибактериальных свойств образцов биозащитного материала по данным двух разработанных методов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Показатели метаболической активности анаэробных и аэробных бактерий под действием биоцидов в составе образцов биозащитного материала

Образец	Скорость потребления кислорода K , мг/л · мин	$C(H_2S)$, мг/л
1	0,023	~ 0
2	0,032	~ 0
3	0,082	16,67
4	0,106	20,00
5	0,125	26,00
6	0,149	26,67

Таким образом все три реализованных метода показали схожие результаты: наиболее бактериостойкими являются образцы 1 и 2; прослеживается зависимость между концентрацией биоцида в составе материала и его устойчивостью к биообрастанию: чем больше концентрация биоцида, тем большей бактериостойкостью характеризуется материал.

Заключение. Используемые в данной работе количественные методы, основанные на измерении метаболической активности аэробных и анаэробных бактерий, показали себя как более объективные по сравнению со стандартными методами для оценки устойчивости к биообрастанию образцов биозащитных материалов. Результаты анаэробно-суспензионного метода и метода определения дыхательной активности аэробных бактерий рода *P. fluores-*

cens коррелируют между собой, что дает основание судить о сходной чувствительности к биоцидным добавкам наиболее распространенных аэробных и анаэробных бактерий, участвующих в биообрастании.

Литература

1. Микробная коррозия и ее возбудители / Е. И. Андреюк [и др.]; под ред. Е. И. Андреюк. – Киев: Наук. думка, 1980. – 288 с.
2. Вауллина, В. А. Мышьякорганические биоциды / В. А. Вауллина, В. И. Гаврилов // Вестник Казанского технол. ун-та. – 1998. – № 1 – С. 28–38.
3. Айткильдеева, С. А. Бактерии, восстанавливающие нитраты, арсенаты, трехвалентное железо и сульфаты: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.07 / С. А. Айткильдеева; Акад. наук Казахской ССР Институт микробиологии и вирусологии. – Алма-Ата, 1984. – 26 с.
4. Биоповреждения: учеб. пособие для биол. спец. вузов / В. Д. Ильичев [и др.]; под ред. В. Д. Ильичева. – М.: Высш. шк., 1987. – 352 с.
5. 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.
6. Антоновская, Л. И. Оценка устойчивости биозащитных материалов к анаэробной биокоррозии / Л. И. Антоновская, Л. В. Барановицкая, Н. А. Белясова // Актуальные проблемы микробиологии и биотехнологии: материалы Национал. науч. конф., 5–6 окт. 2009 г. – Кишинев, Молдова, 2009. – С. 135.
7. Нетрусов, А. И. Микробиология: учеб. для студ. учеб. заведений / А. И. Нетрусов, И. Б. Котова. – М.: Академия, 2006. – 352 с.
8. ГОСТ 9.085-78. Единая система защиты от коррозии и старения. Жидкости смазочно-охлаждающие. Методы испытаний на биостойкость. – Введ. 01.02.1979. – М., Госстандарт, 1979. – 10 с.
9. Шевеленко, С. В. Оценка антибактериальных свойств биоцидных препаратов по метаболической активности *Pseudomonas fluorescens* / С. В. Шевеленко, Н. А. Белясова // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., 25–27 ноября 2009 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Ч. 2. – С. 18–21.
10. Кузнецов, Б. А. Электрохимический метод измерения метаболической активности и количества клеток / Б. А. Кузнецов, М. Е. Хлупова, С. В. Шлеев // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 429–434.

Поступила 26.03.2010

УДК 661.722:658.567.1

И. Н. Кузнецов, аспирант (БГТУ); Н. С. Ручай, доцент (БГТУ)

АНАЛИЗ МИРОВОГО ОПЫТА В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ

Систематизирована современная информация о методах переработки отхода производства этанола – послеспиртовой барды, применяющихся в мировой практике или рекомендуемых для использования. Произведен сравнительный анализ существующих технологий, обоснована экономически рациональная схема переработки послеспиртовой барды.

Modern information about methods of conversion of ethanol production waste – an stillage using in world practice or recommended for use is systematized. The analysis of existing technologies is made and economically rational technological scheme of the conversion of stillage is motivated.

Введение. Производство этанола из углеводсодержащего сырья сопровождается образованием крупнотоннажного отхода – послеспиртовой барды, количество которой во много раз превосходит выход продукта и достигает 135–150 м³ на 1000 дал этанола. При масштабах производства этанола в Республике Беларусь 9,6 млн. дал в год общий объем послеспиртовой барды составляет около 1,3 млн. м³. Основным сырьем для производства высококачественного этанола в Республике Беларусь является зерно злаков (пшеница, рожь, тритикале). Зерновая послеспиртовая барда содержит 6–8% сухих веществ, которые включают 26–28% сырого протеина, 12,8–13,4% клетчатки, 6,0–7,5% жира, 40,0–50,0% безазотистых экстрактивных веществ, 7,6–7,8% минеральных веществ. Около 50% сухих веществ находятся в барде в растворенном состоянии, а вторая половина – в виде взвешенных веществ (дробина). В барде присутствуют мертвые клетки дрожжей-продуцентов этанола (источник протеина), органические кислоты, аминокислоты, витамины, микро- и макроэлементы. Наличие протеина и биологически активных веществ придает барде самостоятельную кормовую ценность, в связи с чем основным методом утилизации послеспиртовой барды в отечественной практике является реализация натуральной барды в качестве кормовой добавки. Однако барда не подлежит длительному хранению (развиваются гнилостные процессы), имеет место сезонность спроса на барду, существенны затраты на доставку ее потребителю. Кроме того, переваримость сырого протеина барды низкая и составляет около 52%. Этот показатель может быть увеличен до 85–89% обогащением барды белком в результате аэробного культивирования на барде дрожжей рода *Candida*. При этом резко возрастает кормовая ценность барды, появляется возможность получения полноценной кормовой белково-витаминной добавки.

Этот метод микробиологической переработки барды применяется на ряде спиртовых заводов Российской Федерации и освоен в

опытно-промышленных масштабах на Бобруйском РУП «Гидролизный завод». Промышленная реализация технологии на серийном отечественном оборудовании показала ее недостатки: большие затраты энергии на аэрацию барды в дрожжерастильных аппаратах и на последующее обезвоживание дрожжевой биомассы при невысоком выходе продукта. Практически реализация продукта позволяет только покрыть затраты на его производство.

В настоящее время на предприятиях отрасли барда чаще всего является обременительным отходом, создающим угрозу экологической обстановке вокруг предприятия. Несмотря на то, что накоплен достаточно большой мировой опыт переработки барды, главным препятствием для реализации имеющихся технологий являются большие энергетические затраты на производство сухих продуктов в связи с высокой влажностью барды.

Таким образом, в Республике Беларусь проблема эффективной утилизации послеспиртовой барды остается нерешенной при существующей тенденции к увеличению мощностей по производству этанола.

Основная часть. Используемые в мировой практике и предлагаемые технологии базируются на четырех принципиально различающихся методах:

- получение сухой барды;
- аэробная микробиологическая переработка жидкой фазы барды с получением белоксодержащего кормового продукта;
- анаэробная переработка барды с получением биогаза;
- комбинированные схемы, включающие механическое разделение барды, микробиологическую переработку фугата и очистку отработанной культуральной жидкости.

Технология сухой барды (продукт DDGS). Широко применяется в мировой практике (особенно в США) на предприятиях по производству топливного биоэтанола [1]. Схема процесса представлена на рис. 1.

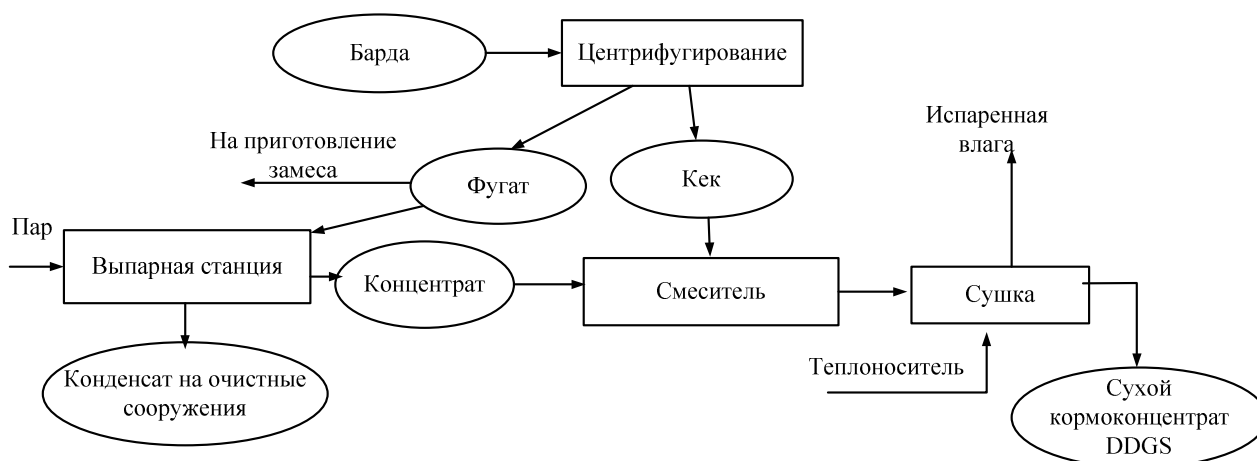


Рис. 1. Технология сухой барды

Взвешенные вещества барды отделяются центрифугированием. Фугат частично используется в основном производстве, а большая часть его упаривается в трех- или четырехкорпусной выпарной установке до концентрации сухих веществ 30–35%. Концентрат смешивается с кеком и частью сухого продукта (влажность смеси около 50%) и высушивается в сушилке барабанного типа. Технология требует значительных энергетических затрат на обезвоживание барды, доля переваримого протеина в продукте невысокая. Конденсат выпарной установки имеет высокий уровень загрязненности (1500–3000 мг O_2 /л по ХПК) и требует отдельной очистки, что не заложено в технологии. Тем не менее, сформировался мировой рынок продукта, технология обеспечена серийно изготавливаемым оборудованием.

В странах Евросоюза основным продуктом переработки барды также является DDGS, объем производства которого в 2007 г. составил около 2 млн. т при средней цене на DDGS на внутреннем рынке Евросоюза 115 дол. США за 1 т.

В Российской Федерации на ряде спиртовых заводов реализована укороченная схема переработки барды в продукт DDG (перерабатывается только твердая фаза барды – кек). Цена продукта DDGS на российском рынке 2500–3300 рос. руб. за 1 т.

В США практически весь объем послеспиртовой барды, получаемой на заводах по производству пищевого спирта и топливного этанола, перерабатывается в кормовые добавки. В 2007 г. в США произведено около 12 млн. т продуктов переработки послеспиртовой барды, из которых примерно 10% экспортированы в виде DDGS в различные страны мира.

Разработанная в Швеции технология топливного биоэтанола «Biostil 2000», предлагаемая компанией «Гринфилд» (Ирландия) [2, 3],

предусматривает сепарационное выделение дрожжей из бражки и возврат их в бродительный аппарат. Получаемая по этой технологии барда содержит около 30% сухих веществ и направляется на сушку без предварительного концентрирования упариванием. Высокая концентрация дрожжей в ферментационной среде обеспечивает повышенное содержание протеина в высушенном концентрате барды в сравнении с кормовым продуктом, полученным по традиционной технологии, уменьшается объем производственных стоков.

ЗАО «Гримма-Миасс-Нефтемаш» предложена технология переработки барды в сухой кормопродукт [4], отличающаяся тем, что концентрирование фугата осуществляется не упариванием, а на микрофльтрационной или обратноосмотической мембранной установке. Технология испытана в масштабах пилотной установки на ООО «Талицкий спиртовой завод». Применение мембранных установок позволяет резко уменьшить затраты энергии на концентрирование фугата, однако производительность установок невысокая из-за низкой пропускной способности мембран.

Аэробная микробиологическая переработка барды. Принципиальное отличие настоящей технологии от предыдущей состоит в том, что жидкая часть барды (фугат) не подвергается упариванию, а используется в качестве питательной среды для аэробного культивирования дрожжей – продуцентов белка [2]. При наличии различных вариантов реализации технологии общая схема микробиологической переработки барды имеет следующий вид (см. рис. 2).

В качестве продуцентов белка используют дрожжи родов *Candida*, *Trichosporon*. Технология непригодна для спиртзаводов небольшой мощности, т. к. требует больших капиталовложений, значительных эксплуатационных

затрат. Низкое содержание ассимилируемого субстрата в барде не позволяет достичь высокой продуктивности процесса культивирования продуцентов белка. В среднем продуктивность культур по сухой биомассе колеблется в пределах $1,9\text{--}3,0 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. Для увеличения производительности процесса ферментации и выхода продукта с более высоким содержанием белка предложена технология переработки барды в смеси с крахмалсодержащими продуктами, например, мукой (в количестве 3%) или ферментоллизатом зернового сырья (10–20%).

Использование в данном технологическом процессе в качестве продуцентов белка, обладающего амилалитической активностью консорциума микроорганизмов в составе дрожжеподобного гриба *Saccharomycopsis fibuligera* ВСБ-12 и бактерий *Rhodococcus erythropolis* ВСБ 655, позволяет получить продукт с содержанием сырого протеина более 55%, а продуктивность консорциума по сухой биомассе достигает $5,7\text{--}6,2 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ [6].

Компания ООО «АМТ» совместно с ООО «СПС-Наладка» (г. Санкт-Петербург) предлагает технологию получения дрожжевого кормового концентрата (ДКК) [5], по которой исходная барда предварительно обрабатывается ферментным препаратом при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 1 ч для обогащения ассимилируемым дрожжами субстратом за счет ферментативного перевода части взвешенных веществ в растворенное состояние. Обогащенная барда в дальнейшем перерабатывается по приведенной ниже схеме. Для сушки продукта рекомендуется использовать сушильную роторно-трубчатую паровую печь (SHG-600, КНР), которая в три-четыре раза менее энергозатратна, чем распылительная сушилка.

Сравнительные технико-экономические расчеты показывают, что при выработке 1000 л этанола можно получить 1135 кг DDGS с содержанием белка 301 кг (26%) или 1241 кг ДКК с содержанием белка 556 кг (44%). При этом расход условного топлива в производстве ДКК в 1,5 раза ниже, чем при получении DDGS.

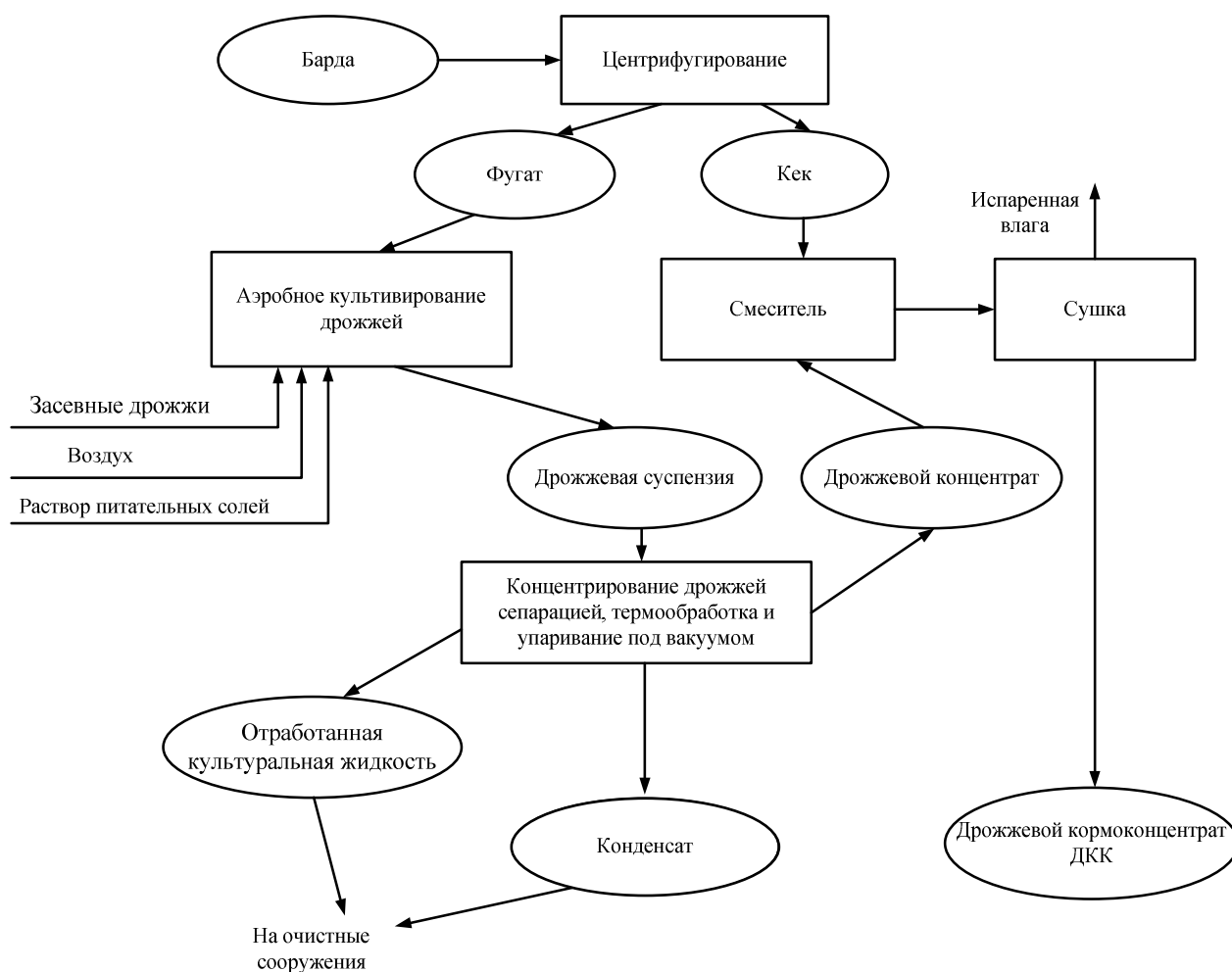


Рис. 2. Схема производства кормового продукта ДКК при аэробной микробиологической переработке барды

Анаэробная переработка послеспиртовой барды с получением биогаза. Себестоимость продуктов переработки барды по рассмотренным выше технологиям находится в жесткой зависимости от цен на энергоносители. В этом отношении явные преимущества имеют технологии анаэробной переработки барды, продуктом которых является биогаз, содержащий 70–80% метана. Энергетический потенциал биогаза составляет 20–27 МДж/н · м³.

Мировое производство биогаза из различных отходов составляет более 700 млрд. м³ в год. Биогазовые технологии широко распространены в Китае, Индии, США, Канаде, Германии, Швеции. В Евросоюзе лидером в производстве и использовании биогаза является Германия, где эксплуатируется более 250 теплоэлектростанций, работающих на биогазе [7].

Состав биогаза, а также его выход сильно зависит от природы (химического состава) перерабатываемого отхода, режима процесса и колеблется в достаточно широких пределах, % об.: CH₄ (метан) – 55–80, CO₂ – 15–45, N₂ – до 5, O₂ – до 3, H₂S – до 3.

По имеющимся данным [8] выход биогаза из 1 т барды составляет 40–100 нм³ при содержании метана 65–70% [8]. Разработчики биогазовых технологий отмечают, что для каждого вида барды технологические регламенты необходимо разрабатывать на основании экспериментального определения оптимальных условий анаэробного разложения органических веществ.

Члены ассоциации водных технологий (Российская Федерация) [9] предлагают для внедрения малоотходную технологию переработки зерновой барды (рис. 3), которая включает в себя следующие основные ступени:

- сбор и предварительное кислое сбраживание барды в течение 12–16 ч за счет кислотогенных бактерий, одновременное отстаивание плотной части барды;

- фильтрация плотной части барды на сетчатых барабанных фильтрах с пористостью сетки 1,5 мм с отделением дробины от жидкой фазы барды;

- охлаждение жидкой фазы барды до 40–60°C;

- подщелачивание охлажденной жидкой фазы барды до pH 6,0 – изоэлектрической точки основной массы растворенных аминокислот в целях максимального перевода их в нерастворимые коллоиды; обезвоживание жидкой фазы барды на фильтр-прессах с мембранными фильтрующими пластинами, позволяющими получить кек влажностью до 40–50% и глубоко очищенный от взвешенных веществ фильтрат с концентрацией органических загрязнений по ХПК 15 000–20 000 мг O₂/л;

- сушка обезвоженной части барды и отфильтрованной дробины в вакуумных керамических инфракрасных сушилках с получением кормового продукта;

- сбраживание фильтрата барды в анаэробных биореакторах с использованием специальных ферментов, активизирующих процессы брожения и уменьшающих продолжительность сбраживания растворенных органических веществ до 18–36 ч;

- осветление сброженного в биореакторах фильтрата на скоростных полочных отстойниках с повторным использованием отстоявшегося ила в биореакторах;

- возврат 50% осветленных на отстойниках растворов с концентрацией остаточных органических веществ по ХПК 1500–2000 мг O₂/л в основное производство спирта;

- доочистка оставшейся части осветленных на отстойниках растворов методом гальванокоагуляции и шпинельной ферритизации с последующим отстаиванием и сорбционно-механической фильтрацией до уровня загрязнений по ХПК 30–50 мг O₂/л;

- использование 30% воды после доочистки для технических нужд завода (подпитка системы охлаждения оборудования, промывка технологического оборудования и т. п.);

- сброс в городскую канализацию 20% очищенной воды с показателями по уровню загрязненности, отвечающими требованиям Горводоканала.

Компания «ZORG» (Украина) предлагает упрощенную технологию анаэробной переработки барды [8, 10]: жидкий сброженный остаток барды после получения биогаза используется в качестве удобрения, которое содержит азот, фосфор, калий, является экологически чистым биоудобрением без патогенных микроорганизмов и специфических запахов. Биогазовая установка включает емкость для сбора барды, реактор кислого брожения, метантенк, емкость сброженной массы, хранилище сброженной массы, систему очистки биогаза.

Анаэробное сбраживание барды в термофильных условиях (50–55°C) может быть использовано для получения биогаза и кормового препарата витамина B₁₂ (цианкоболамина). В Российской Федерации такая технология хорошо отработана в промышленных масштабах на ацетонобутиловой барде и в принципе применима для переработки послеспиртовой барды. Витамин B₁₂ играет важную роль в обмене веществ у сельскохозяйственных животных и птиц, способствует их росту, повышает степень усвоения растительного белка.

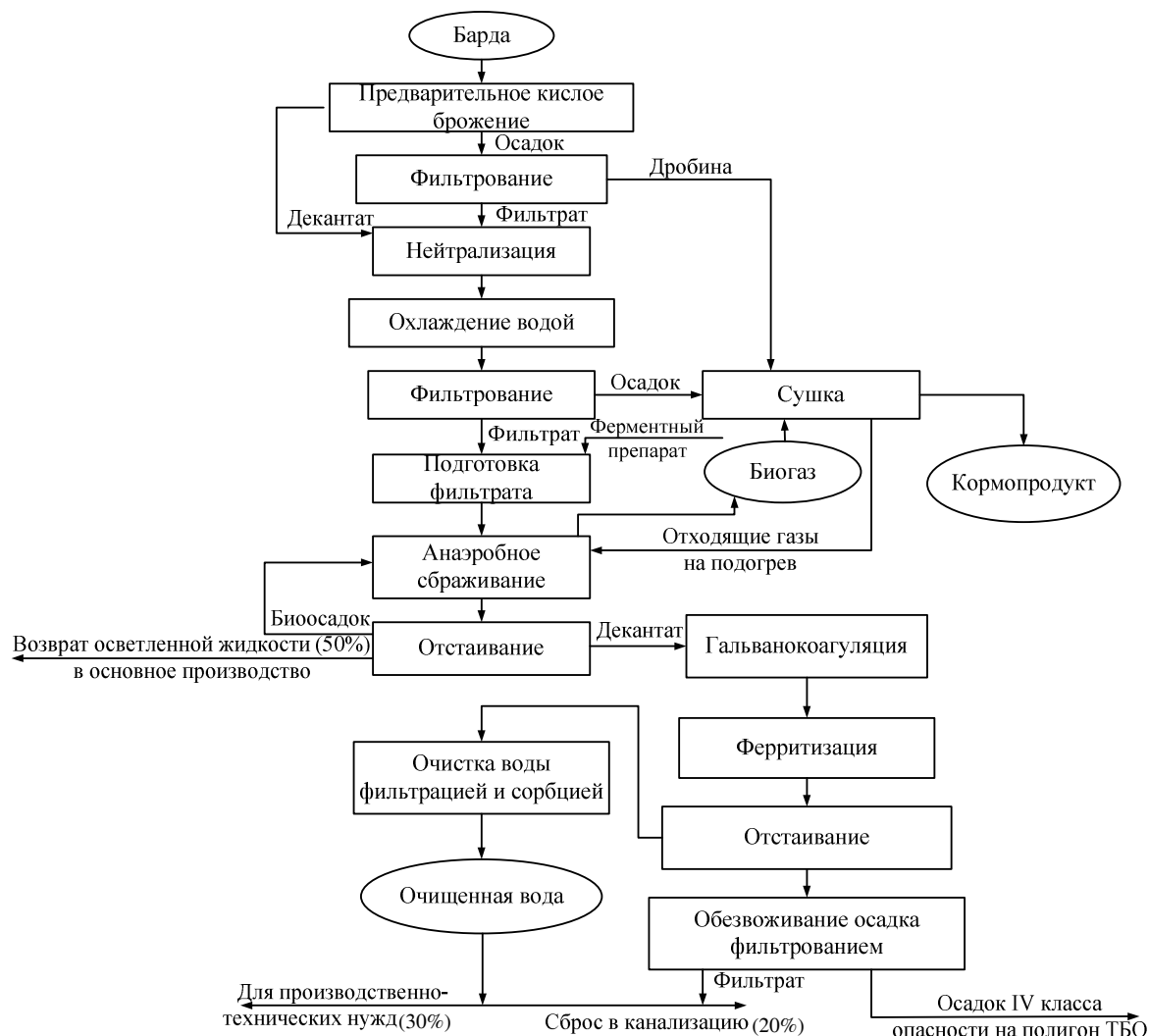


Рис. 3. Схема малоотходной технологии комплексной переработки зерновой барды

Добавка вітаміна особливо важна при несбалансированности кормов по амінокислотному складу [6].

При анаэробном сбраживании барда обогащается витамином В₁₂ за счет продуцирования его метановыми бактериями. Биосинтез витамина интенсифицируется при обогащении барды солями кобальта, метанолом или этанолом, 5,6 – диметилбензимидазолом (5,6 – ДМБ). В частности, при добавлении к барде метанола (1%) и 5,6 – ДМБ (5 мг/л) содержание витамина в сброженной барде возрастает в 4,5 раза.

Сотрудники ООО «Биотех-Инжиниринг» и ВНИИПБТ (г. Москва) разработали новую технологию переработки послеспиртовой барды для получения белковой кормовой добавки [11], особенность которой состоит в том, что барда подвергается микробиологической обработке с помощью специально селекционированного консорциума анаэробных микроорганизмов, накапливающих биомассу и вещества (органические кислоты, ферменты), которые

обладают пробиотическим действием. Консорциум микроорганизмов состоит из двух штаммов молочнокислых и пропионовокислых бактерий, которые культивируют парами: например, *Lactobacillus acidophilus* 1660/02 и *Propionibacterium freudenruchii* 103/12 или *Lactobacillus acidophilus* 1660/02 и *Propionibacterium acnes* 1450/28. Эти микроорганизмы являются анаэробами, при их выращивании не требуется аэрация питательной среды, что делает процесс высокoeкономичным.

Микроорганизмы непатогенны, нетоксичны, разрешены для использования в производстве ветпрепаратов. Совместное выращивание бактерий при температуре 37–50°C и pH 5,9–6,0 при периодическом перемешивании. Продолжительность ферментации 24 ч (получают продукт, содержащий живые клетки бактерий в активной фазе роста) или 50 ч (продукт с повышенным содержанием белка).

«Биобардин» содержит живые клетки молочнокислых и пропионовокислых бактерий,

которые обогащают микробиоту кишечника животных, подавляют развитие патогенных микроорганизмов, ускоряют процессы переваривания корма и усвоения питательных веществ. Разработанная технология реализована в опытно-промышленном масштабе на одном из спиртзаводов Рязанской области.

Для выбора и обоснования рациональной технологии переработки послеспиртовой барды произведен сравнительный технико-экономический анализ технологических схем, разработанных или нашедших применение в мировой практике. Главное внимание уделено энергозатратам на переработку барды, определяющим

себестоимость продукции и экономическую целесообразность производства. Результаты анализа технологических схем переработки барды приведены в таблице.

Приведенный анализ свидетельствует о преимуществе в энергетическом отношении метода переработки барды в биогаз перед другими технологиями. Используя энергию биогаза на собственные технологические нужды, можно резко снизить себестоимость сопутствующего кормового продукта и гарантировать рентабельность переработки послеспиртовой барды даже при наличии энергозатратных технологических операций.

Анализ технологических схем переработки барды

Достоинства метода	Недостатки технологии	Важнейшие технико-экономические показатели для данного метода
<i>Технология сухой барды (DGGS)</i>		
– Простота технологии; – использование серийно изготавливаемого оборудования	– Высокая стоимость выпарных станций; – большие затраты энергии на процессы упаривания и сушки; – невысокая кормовая ценность продукта из-за большой доли клетчатки; – высокая загрязненность конденсата, подлежащего очистке (ХПК 2000–3000 мг/л)	Расход энергии на переработку 14,6 т/ч барды (350 т/сут) [5]: – центрифугирование – 60 кВт; – упаривание – 140 кВт, пар – 2,8 т/ч ($p = 0,5$ МПа) или 1,4 Гкал; – сушка – 70 кВт, пар – 3,0 т/ч ($p = 0,5$ МПа) или 1,5 Гкал. Выход сухого продукта из 14,6 т барды – 1135 кг, в том числе общий белок 301 кг (26,5%). Суммарные затраты энергии в пересчете на 1 т продукта: электроэнергия – 238 кВт · ч, пар – 2,6 Гкал
<i>Технология переработки барды в дрожжевой концентрат (ДКК)</i>		
– Высокое содержание белка в продукте; – полная переработка барды	– Многостадийность технологического процесса; – большие капитальные вложения; – большие затраты энергии на аэробное культивирование дрожжей и обезвоживание биомассы; – высокая загрязненность отработанной культуральной жидкости, подлежащей очистке (ХПК 4000–6000 мг/л)	Расход энергии на переработку 14,6 т/ч барды (350 т/сут) [5]: – центрифугирование – 60 кВт; – аэробное культивирование дрожжей – 280 кВт; – концентрирование дрожжевой суспензии – 70 кВт; – упаривание дрожжевого концентрата – 28 кВт, пар – 0,28 Гкал; – сушка – 70 кВт, пар – 3,0 т/ч ($p = 0,5$ МПа) или 1,5 Гкал. Выход сухого продукта из 14,6 т барды – 1241 кг, в том числе общий белок 556 кг (44%). Суммарные затраты энергии в пересчете на 1 т продукта: электроэнергия – 409 кВт · ч, пар – 1,43 Гкал
<i>Технология белкового кормового продукта на основе анаэробных бактерий (продукт «Биобардин»)</i>		
– Низкие энергетические затраты на процесс анаэробного выращивания бактериальной массы; – получение продукта, обладающего пробиотическим действием; – высокое содержание сырого протеина в продукте	– Необходимость накопления посевного материала двух видов бактериальных культур (20% от объема барды) в условиях асептики; – высокая загрязненность отработанной культуральной жидкости, подлежащей очистке	Отсутствует информация о технико-экономических показателях процесса

Окончание таблицы

Достоинства метода	Недостатки технологии	Важнейшие технико-экономические показатели для данного метода
<i>Производство биогаза из барды (Компания «ZORG»)</i>		
– Простота технологии; – малые энергетические затраты на процесс; – получение биогаза – источника электрической и тепловой энергии; – реализация сброженного остатка в качестве биоудобрения	– Требуются большие объемы метантенков из-за продолжительного (более 20 сут) процесса сбраживания барды; – высокая влажность биоудобрения	Выход биогаза из 1 т сухого вещества пшеничной барды 630 м³ [10]. При переработке 14,6 т/ч (350 т/сут) барды, содержащей 8% сухих веществ, образуется биогаза: $14,6 \cdot 8 \cdot 630 / 100 = 736 \text{ м}^3/\text{ч}.$ Из биогаза можно получить: электроэнергию $736 \cdot 2,2 = 1619,2 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ или пара $736 \cdot 21,5 \cdot 0,92 / 4,19 = 3,47 \text{ Гкал}$, где 2,2 – выработка электроэнергии из 1 м³ биогаза; кВт · ч [13]; 21,5 – теплотворная способность 1 м³ биогаза, МДж [12]; 0,92 – к. п. д. газового котла; 4,19 – коэффициент перевода Дж в кал
<i>Малоотходная технология комплексной переработки барды с получением биогаза и кормового продукта</i>		
– Низкие энергетические затраты на процесс переработки барды; – получение биогаза, являющегося источником тепловой и электрической энергии; – полная переработка послеспиртовой барды с возвратом части (50–60%) очищенной воды в основное производство	– Громоздкая технологическая схема переработки барды, требующая больших капитальных затрат	При анаэробной переработке 12,0 т/ч фильтрата (350 т/сут послеспиртовой барды), содержащего 4% растворенных сухих веществ, количество образующегося биогаза: $12,0 \cdot 4 \cdot 630 / 100 = 302 \text{ м}^3/\text{ч}.$ Из этого количества биогаза можно получить: электроэнергию $302 \cdot 2,2 = 664,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ или пара $302 \cdot 21,5 \cdot 0,92 / 4,19 = 1,4 \text{ Гкал}$. Выход сухого кормового продукта при переработке 14,6 т/ч (350 т/сут) барды 500–550 кг/ч

На основании выполненного анализа существующих технологий рекомендуется энергосберегающая схема переработки барды в биогаз и кормовой продукт (рис. 4), ко-

торая позволяет получить из барды сухой кормовой продукт и использовать энергию образующегося биогаза для обезвоживания продукта.

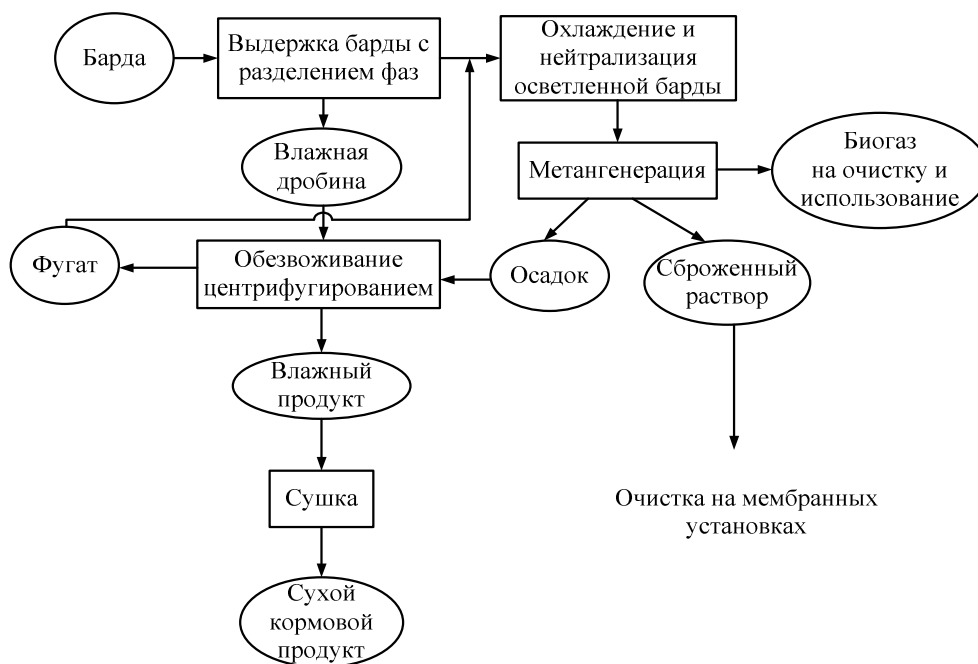


Рис. 4. Технологическая схема переработки послеспиртовой барды

Заключение. Относительно небольшая мощность предприятий спиртовой отрасли Республики Беларусь обуславливает целесообразность применения энергосберегающих анаэробных технологий переработки жидкого отходов – послеспиртовой барды – с получением кормового продукта и биогаза, использование которого на внутризаводские нужды позволяет производить конкурентоспособный белоксодержащий кормовой продукт.

Литература

1. Сайт Российской биотопливной ассоциации [Электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа: www.Bioethanol.ru. – Дата доступа: 15.12.2007.
2. Организация производства топливного этанола в Республике Беларусь: Технико-экономическое обоснование проекта / Компания «Гринфилд проджект менеджмент Лимитед» (Ирландия). – Минск, 2006. – 81 с.
3. «Biostil 2000» technology // Chematur AB [Electronic resource]. – 2007. – Mode of access: www.Chematur.se. – Date of access: 24.10.2007.
4. ЗАО «Грима-Миасс-Нефтемаш» [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://www.g-m-n.ru>. – Дата доступа: 05.07.2008.
5. Технология переработки послеспиртовой барды // ООО «СПС-Наладка» [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://www.spbarda.ru/pages/compare>. – Дата доступа: 05.06.2008.
6. Кухаренко, А. А. Безотходная биотехнология этилового спирта // А. А. Кухаренко, А. Ю. Винаров. – М.: Энергоатомиздат, 2001. – 272 с.
7. Мариненко, Е. Е. Экологические аспекты использования биогаза в СССР и за рубежом / Е. Е. Мариненко, Г. П. Комина. – М.: ВНИИЭ газпром, 1990. – 43 с. (Обзор. информ. Сер. Природный газ и защита окружающей среды).
8. Концепция технологии полной утилизации послеспиртовой зерновой барды // Науч.-техн. Центр «Аквакопром» [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://ktgo-m.ru/article/read/ytilspirtbard.aspx>. – Дата доступа: 03.04.2008.
9. УкрНИИспиртбиопрод [Электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа: www.spirt.kiev.ua/otdel_ekolog.php. – Дата доступа 15.11.2007.
10. Биогазовые установки // Сайт компании ЗОРГ [Электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа: <http://www.zorg.ua/ru/biogazovye-ustanovki/biogazovaya-ustanovka-na-barde>. – Дата доступа: 10.06.2007.
11. Способ получения белково-кормовой добавки: пат. 2159287 Россия, МПК 7 С 12 Р 21/00, А 23 К 1/06 / А. Ю. Винаров, А. И. Заикина, А. П. Захарычев, В. П. Зобнина, Т. Е. Сидоренко, Ю. В. Ковальский, Р. А. Рогачева, Л. В. Зорина. – № 2000107993/13; заявл. 03.04.2000; опубл. 20.11.2000. – 9 с.
12. Баадер, В. Биогаз: теория и практика / В. Баадер, Е. Доне, М. Бренндерфер; пер. с нем. и предисловие М. И. Серебряного. – М.: Колос, 1982. – 148 с.

Поступила 26.03.2010

УДК 628.356.39

Р. М. Маркевич, доцент (БГТУ); М. В. Рымовская, ассистент (БГТУ);
О. И. Лазовская, инженер (БГТУ); И. П. Дзюба, магистрант (БГТУ);
Е. А. Флюрик, ассистент (БГТУ); И. А. Гребенчикова, ст. преподаватель (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АЭРОТЕНКОВ НА ПРОТЕКАНИЕ НИТРИ-, ДЕНИТРИФИКАЦИИ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕФОСФОТАЦИИ

В настоящей статье представлены результаты исследования работы аэротенка с чередующимися аноксидными и аэробными зонами Минской очистной станции по показателям аммонийного и нитратного азота и общего фосфора. Установлена интенсивность процессов обмена азота и извлечения фосфора по зонам аэротенка. Проанализированы биохимические процессы удаления соединений азота и фосфора из сточной воды до и после реализации рекомендованных технологических мероприятий для улучшения удаления биогенных элементов. Определены стабильно достигаемые остаточные концентрации азот- и фосфорсодержащих соединений.

Investigation results for anaerobic-anoxic-aerobic aerotank of Minsk Treatment State exploitation by ammonium and nitrate nitrogen and total phosphorous indexes has been presented at this work. Nitrogen exchange and phosphorous removal processes intensity for aerotank section zoning has been shown. Nitrogen and phosphorous removal biochemical processes from waste water before and after recommended technological measures for nitrogen and phosphorous removal enhancing realization has been analyzed. Stability attained nitrogen and phosphorous compounds concentrations have been determined.

Введение. Представленные в данной статье результаты получены в ходе продолжения исследований по изучению биологического удаления из сточных вод азота и фосфора в аэротенках Минской очистной станции [1].

На первом этапе исследований мы установили, что в аэротенке первой очереди, рассчитанном на традиционную биологическую очистку, превращения соединений азота по ходу движения иловой смеси по коридорам увязаны с окислением органических веществ. В первом коридоре, когда содержание органических загрязнителей еще высоко и растворенного кислорода недостаточно, происходит денитрификация нитратов, поступивших с возвратным активным илом. Далее идет окисление органических веществ, прирост биомассы ила, ассимиляция восстановленных соединений азота. В четвертом коридоре в условиях хорошей обеспеченности кислородом протекает нитрификация, а во втором отстойнике в этом случае наряду с аммонификацией белковых соединений существует вероятность денитрификации.

Сооружение второй очереди предназначено для глубокого удаления азота и фосфора и представляет собой биореактор, разделенный на зоны с разным уровнем аэрации. Осветленные в первичном отстойнике сточные воды поступают в первую (анаэробную) зону, затем последовательно проходят зоны с чередующимися аноксидными (денитрификаторы № 1, 2, 3) и аэробными (нитрификаторы № 1, 2, 3) условиями. Анализируя превращения соединений азота и перераспределение фосфора между твердой и жидкой фазами по ходу движения иловой смеси в биореакторе, мы пришли к за-

ключению, что для успешной реализации механизма нитри-денитрификации и биологической дефосфотации необходим ряд условий.

Для обеспечения достаточного денитрификационного потенциала в денитрификаторах № 2 и № 3 должны присутствовать легкодоступные органические вещества. Наилучшими источниками органического углерода для денитрификации являются уксусная кислота, ацетон, этанол, метанол, отходы производства сахара, пива [2, 3]. Однако такие добавки не всегда экономически оправданы, поэтому чаще используют в качестве источника углерода неочищенные или осветленные сточные воды или подают в денитрификатор осветленные сточные воды с продуктами ацидофикации сырого осадка.

Кислород в зонах денитрификации может быть только в составе нитритов и нитратов и должен отсутствовать в растворенном виде. Добавление осветленных сточных вод, содержащих высокие концентрации органических загрязнений, может способствовать созданию анаэробных условий в зонах нитрификации.

И, наконец, для реализации принципа биологической дефосфотации важно выполнение двух требований: чередование анаэробных и аэробных условий и отсутствие нитратов в анаэробной фазе. Биологическое удаление фосфора заключается в выводе его в составе избыточного активного ила в результате включения в клеточную массу фосфатаккумулирующих организмов. В аэробных условиях эти организмы растут, потребляя фосфат, накапливая его в виде полифосфатов и возобновляя таким образом запас гликогена; в анаэробных условиях они потребляют ацетат и пропионат и запасают

их в виде полимерных насыщенных оксикислот, расходуя при этом гликоген с высвобождением фосфатов. Процесс накопления их в клетках возможен благодаря энергии, выделяющейся при разложении полифосфатов, что приводит к образованию ортофосфата [2, 3].

Для обеспечения вышеприведенных условий на втором этапе исследований подача осветленных в первичном отстойнике сточных вод была организована дозированно: в анаэробный резервуар, денитрификаторы № 2 и № 3 в соотношении 60, 20 и 20%.

Цель второго этапа исследований заключалась в изучении превращений соединений азота и перераспределения фосфора между твердой и жидкой фазами по ходу движения иловой смеси в биореакторе в условиях дозированной подачи осветленных сточных вод и оценке эффективности удаления биогенных элементов.

Объекты и методы исследований. Объектом исследования являлись осветленные сточные воды после первичных отстойников, иловая смесь из биореактора и биологически очищенная вода после вторичных отстойников. Отбор проб иловой смеси производили из анаэробного резервуара (АнР), денитрификаторов № 1, 2, 3 (Д1, Д2, Д3 соответственно) и нитрификаторов № 1, 2, 3 (Н1, Н2, Н3 соответственно) из последней четверти каждой зоны первой секции биореактора МОС-2 в течение марта-мая 2009 г. (весенний период). Для оценки процессов, происходящих в биореакторе, во всех зонах определяли содержание азота в нитратной и аммонийной формах, содержание фосфора в биомассе активного ила и в воде.

Концентрацию неорганического азота в аммонийной и нитратной формах определяли в соответствии с [4, с. 67, 73–74] путем отгонки фильтрата иловой жидкости с последующим титрованием. Концентрацию общего фосфора устанавливали по [5, 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.

В ходе анализа превращений азота учтено, что соотношение объемов отстаиваемых в первичном отстойнике сточных вод и циркуляционного ила из вторичных отстойников в смеси, подаваемой в анаэробный резервуар аэротенка, составило 1 : 1.

Процессы обмена азота оценивали по изменению концентраций азота в восстановленной (аммонийный азот) и окисленной (в основном в виде нитрат-ионов) формах в конце зоны отбора по отношению к 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 приведены 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.

Определение общего фосфора проводили колориметрическим методом после минерализации пробы. Иловую смесь, отобранную на различных стадиях очистки сточных вод, разделяли на активный ил и воду фильтрованием.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Процессы превращения соединений азота, наиболее характерные для каждой зоны биореактора, представлены на рис. 1. Градация от белого (0–1 случай значимого процесса за период изучения) до темно-серого (максимальное число случаев) наглядно отражает интенсивность протекающих процессов.

Из-за изменения режима подачи сточной воды уменьшилось количество органических веществ, поступающих в анаэробную зону, в этой зоне интенсивно протекает и заканчивается процесс их ассимиляции. В этих условиях денитрификаторы не могут конкурировать с гетеротрофами за легкодоступную органику и денитрификация не протекает ни в анаэробной зоне, ни в последующей зоне денитрификации № 1. В этой зоне не исключено голодание и разрушение части клеток аэробных микроорганизмов. Возможно, именно по этой причине в денитрификаторе № 1 в этот период наблюдается самое высокое содержание общего фосфора в воде и самое низкое его содержание в биомассе ила (рис. 2). Высвободившиеся белки подвергаются аммонификации в денитрификаторе № 1.

В нитрификаторе № 1 в условиях активной аэрации происходит ассимиляция более трудно окисляемой органики и только теперь начинается денитрификация тех нитратов, которые поступили с циркуляционным илом.

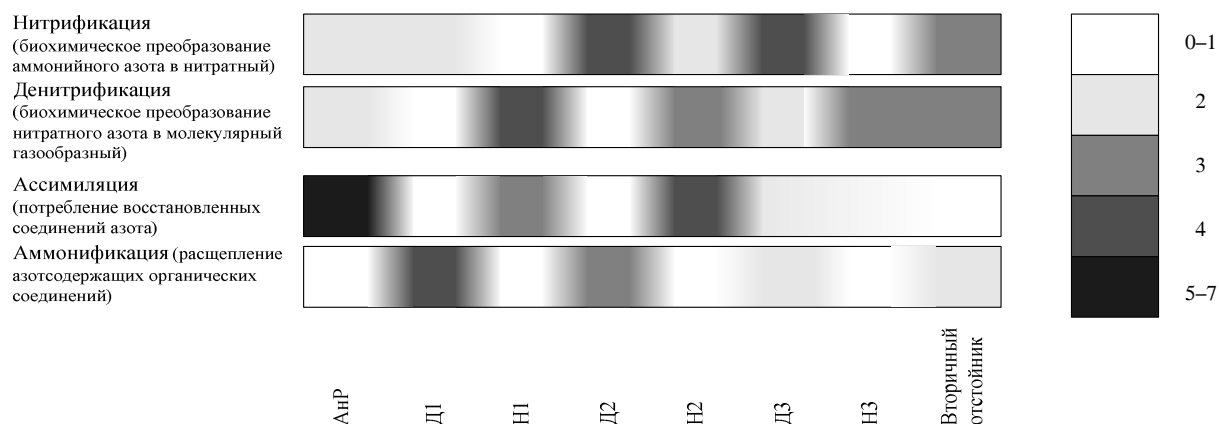


Рис. 1. Процессы обмена азота в биореакторе

В денитрификаторы № 2 и 3 поступают с отстойной сточной водой органические вещества, но, возможно, из-за небольшой протяженности этих зон и наличия некоторого периода адаптации денитрификаторов активный процесс восстановления нитратов (денитрификация) с сопутствующей ассимиляцией легкодоступной органики оказывается смещенным в зоны нитрификации № 2 и 3 и во вторичный отстойник. Денитрификация чередуется с нитрификацией, но процесс нитрификации смещается соответственно в зоны денитрификации № 2 и 3 и даже во вторичный отстойник.

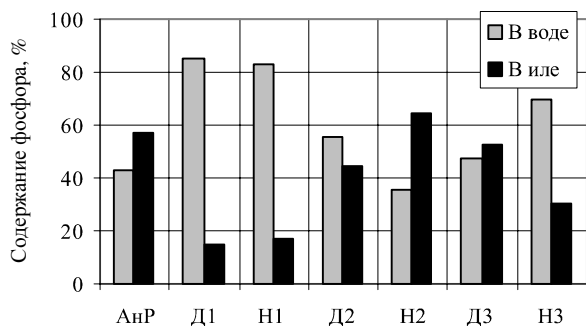


Рис. 2. Перераспределение общего фосфора между твердой и жидкой фазами иловой жидкости (в пересчете на фосфор)

Таким образом, рассредоточенный выпуск сточной воды в биореактор в целом увеличил интенсивность денитрификационных процессов, за счет которых и происходит выведение азота. Общее содержание азота в биологически очищенной воде в весенний период ($13,1 \text{ мг/дм}^3$) несколько ниже, чем в осенне-зимний ($15,1 \text{ мг/дм}^3$). В целом все процессы превращений азота в весенний период менее выражены. Вероятно, это связано с более высоким содержанием растворенного кислорода во всех зонах, поскольку органические загрязнения, поступающие с осветленной сточной водой, распределились на три зоны, где они достаточно быстро окисляются.

Кроме того, условия анаэробноаэробия в первой, анаэробной зоне, обеспечиваются еще в меньшей степени, в этой зоне присутствуют не только нитриты и нитраты, но и растворенный кислород. В этих условиях не обеспечивается отдача клетками активного ила фосфора в воду, а, значит, и не стимулируется последующее его «жадное» поглощение в аэробных условиях (рис. 2). Значение дозы ила в пробах и содержание общего фосфора в сухом веществе активного ила представлены на рис. 3 и 4.

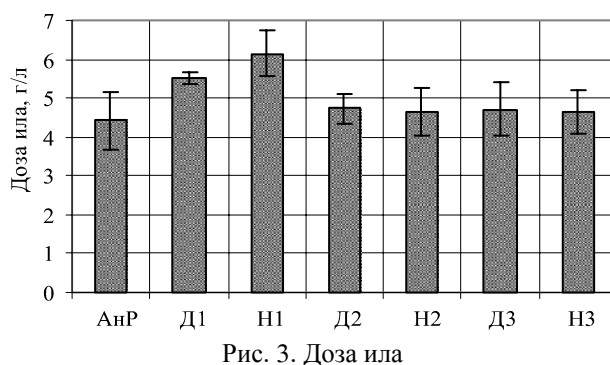


Рис. 3. Доза ила

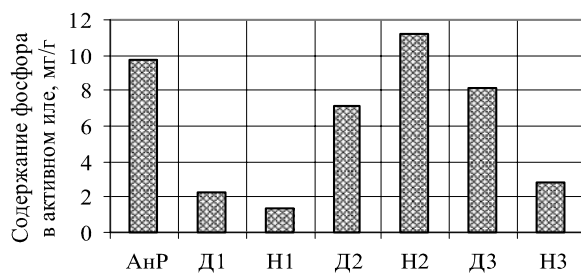


Рис. 4. Содержание фосфора в сухой биомассе активного ила

Из приведенных данных видно, что фосфор максимально переходит в воду в зоне денитрификации № 1, а затем наблюдается тенденция накопления фосфора в биомассе активного ила. В наибольшем количестве фосфор аккумулируется в клетках бактерий в зоне нитрификации № 2, хотя и в этом случае его содержание ниже максималь-

но возможного при удовлетворительной биологической дефосфатации. По литературным данным фосфатаккумулирующие организмы могут накапливать фосфор до 20% от своей массы [6].

Если бы избыточный активный ил отводился из зоны нитрификации № 2, эффект очистки сточных вод от фосфора был бы значительно выше, поскольку далее, в зонах денитрификации № 3 и нитрификации № 3 фосфор снова переходит в воду.

В целом удаление фосфора в весенний период происходило удовлетворительно (до содержания в очищенной воде 1,5–2 мг/дм³).

Заключение. За изученный период очистка сточных вод по азоту и фосфору в биореакторе, предназначенном для глубокого удаления этих элементов, обеспечивалась до нормативных показателей. Вместе с тем из-за общего невысокого содержания органических веществ в сточной воде и подачи циркуляционного ила в анаэробный резервуар обеспечить строгий анаэробизм в этой зоне, а значит и эффект по удалению фосфора в соответствии с проектом, не удастся. Кроме того, невысокое содержание органики в отстаиваемой сточной воде, подаваемой в зоны денитрификации № 2 и 3, не обеспечивает отсутствие растворенного кислорода в этих зонах. Несмотря на то, что подача исходной воды в зону денитрификации № 3 в некоторой степени способствовала выделению фосфора из клеток ила, в последующей зоне нитрификации № 3 не наблюдалось интенсивное поглощение фосфора клетками, за счет чего и должно обеспечиваться его удаление из воды. С другой стороны, при подаче значительного количества отстаиваемой сточной воды (более 10%) в зону денитрификации № 3 снижается эффект удаления органических веществ, а значит, и нарушается нитрификация в зоне нитрификации № 3.

Одновременная очистка сточных вод от азота и фосфора представляет собой очень сложную проблему.

Во-первых, процессы биологической очистки сточных вод от азота (вследствие нитрификации и денитрификации) и от фосфора взаимосвязаны и даже отчасти исключают друг друга. Глубокое удаление фосфора можно было бы осуществить за счет увеличения прироста ила (для удаления большего количества фосфора с биомассой избыточного ила), однако это противоречит условиям нитрификации, требующим снижения прироста ила для существования бактерий-нитрификаторов.

Во-вторых, для селекции фосфатаккумулирующих организмов кроме чередования зон с разным уровнем обеспеченности кислородом обязательно должна присутствовать зона строго анаэробизма. Однако создание строго анаэробных условий практически невозможно из-за

специфики состава сточных вод, которая заключается по сравнению с европейскими в более низком содержании органических веществ при высоком соотношении N/БПК и P/БПК. Кроме того, с циркуляционным активным илом в анаэробный резервуар поступают нитриты и нитраты, что нецелесообразно. Например, в соответствии с технологией Кейптаунского университета (UCT-процесс), реализованной на нескольких блоках Люберецких очистных сооружений (г. Москва) [7], иловая смесь перед анаэробной зоной проходит предварительную денитрификацию, благодаря чему не приносит в анаэробную зону связанных форм азота.

В третьих, межсезонные переходные условия с перепадами температур и с колебаниями состава поступающих сточных вод (например, наблюдавшееся возрастание содержания общего фосфора в конце зимы – начале весны) оказывают на биоценоз ила даже более неблагоприятное воздействие, чем не самые оптимальные, но постоянные параметры.

Технология глубокой очистки сточных вод от биогенных элементов, реализованная на МОС-2, может обеспечить следующие остаточные концентрации азот- и фосфорсодержащих веществ: по азоту общему (по Кьельдалю) – 8 мг/дм³; по нитратному азоту – 12–15 мг/дм³; по фосфору общему – 1,5–2,0 мг/дм³.

Литература

1. 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.
2. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. / Компания «Дегремон»; редкол.: М. И. Алексеев [и др.]. – СПб.: «Новый Журнал», 2007. – 2 т.
3. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: Акварос, 2003. – 512 с.
4. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье [и др.]. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
5. Емельянова, И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств / И. З. Емельянова. – М.: Лесная пром-сть, 1976. – 328 с.
6. Биологическая очистка от фосфора / Е. М. Крючихин [и др.] // Водоочистка. – 2007. – № 1. – С. 42–43.
7. Крупномасштабные сооружения биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов / Д. А. Данилович [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 10. – С. 45–51.

Поступила 26.03.2010

УДК 667.64:620.193.82

Е. Н. Сабадаха, мл. науч. сотрудник (БГТУ);

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);

И. А. Гончарова, ст. науч. сотрудник (Институт микробиологии НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ МЕТАБОЛИТОВ ГРИБОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В работе изучено влияние метаболитов плесневых грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий и пленкообразователей, имеющих одинаковую оценку степени грибоустойчивости. Установлено, что при воздействии на лакокрасочные покрытия плесневых грибов сначала происходит структурирование, а затем деструкция пленкообразующих, что приводит к снижению физико-механических характеристик покрытия. Среди исследуемых связующих акриловый пленкообразователь оказался наиболее стойким к воздействию плесневых грибов.

The influence of fungus metabolites on physic-mechanical characteristics of coatings and binders, having a same funginertness estimation degree has been studied. It is established when fungus attack on the coating the structuring of the binder has occurred at first then the binder are degrading, bringing reduction of the physic-mechanical features of the coating. The most resistant to fungus influence among investigated binder is acrylic, which physic-mechanical characteristics are least impaired.

Введение. В последнее время водно-дисперсионные лакокрасочные материалы, производство которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных веществ, широко применяются в строительстве для наружной и внутренней отделки. При эксплуатации в естественных условиях лакокрасочные покрытия могут подвергаться плесневому поражению, которое, как правило, сочетается с повреждающим действием физических и химических внешних факторов (солнечная радиация, повышенная влажность, температура и т. д.). Растрескивание и отслаивание лакокрасочных защитных покрытий, шелушение и появление бугристости, образование пятен и сквозных точечных отверстий – характерные признаки и проявление разрушительной деятельности биологических агентов, усиливаемой неблагоприятными внешними воздействиями.

Успешное применение различных методов защиты материалов от разрушения плесневыми грибами требует глубокого знания биохимических и химических взаимодействий в системе

плесневой ← лакокрасочное
гриб → покрытие

Подробному изучению, следовательно, должны быть подвергнуты следующие взаимосвязи: биохимические механизмы разрушающего действия плесневых грибов на материал и изменение физико-механических и технологических свойств лакокрасочного покрытия.

Основная часть. Цель работы – изучить разрушающее действие плесневых грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий.

Биохимические механизмы действия плесневых грибов изучены. Известно, что биоповреждение лакокрасочных покрытий плесне-

выми грибами происходит за счет механического разрушения разрастающимся мицелием, но главным образом в результате воздействия органических кислот и ферментов. Установлено, что в процессе биodeградации ряда материалов (лакокрасочных покрытий, поливинилхлорида, фенопласта, полистирола и других) грибы выделяют в большом количестве такие органические кислоты, как лимонную, винную, фумаровую, пировиноградную, глюконовую, уксусную, щавелевую, молочную, яблочную, янтарную, итаконную, койевую. Важным фактором биоповреждений являются также выделяемые грибами ферменты. При этом разрушение материалов наступает в результате различных реакций – окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза, и др. В мицелиальных грибах найдены ферменты, относящиеся ко всем шести классам, однако особенно активное разрушающее действие на большинство материалов оказывают оксидоредуктазы и гидролазы [1].

В качестве объектов исследования выступали водно-дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД-ЛКМ) на основе наиболее распространенных пленкообразующих: акриловой, стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой водных дисперсий. Рецептуры исследуемых составов представлены в табл. 1. Композиции отличались типом пленкообразователя и загустителя. Акриловые загустители менее подвержены биоповреждению по сравнению с целлюлозными, но они активны в диапазоне pH = 8,0–9,0, тогда как винил-ацетат-этиленовая дисперсия стабильна при pH = 4,0–5,5, поэтому в данном ЛКМ использовался целлюлозный загуститель. Все остальные компоненты (пигмент, наполнитель, диспергатор, пеногаситель) и их количества были одинаковы во всех композициях.

Таблица 1

Рецептуры лакокрасочных материалов (на 100 мас. %)

Компонент	ЛКМ на основе акриловой дисперсии	ЛКМ на основе стирол-акриловой дисперсии	ЛКМ на основе винил-ацетат-этилена
Диоксид титана	15	15	15
Наполнитель кальцит	20	20	20
Пеногаситель	0,6	0,6	0,6
Коалесцент	1	1	–
Дисперсия	20	20	20
Загуститель	акриловый 0,6	акриловый 0,9	целлюлозный 0,8
Вода	42,8	42,5	43,6

Технические характеристики лакокрасочных материалов и покрытий представлены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что технические характеристики лакокрасочных материалов и покрытий подобны. Лишь композиция на основе акрилата обладает лучшей водостойкостью, что объясняется сетчатой структурой пленкообразователя.

Пленкообразующие вещества часто определяют биостойкость лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе. Решающим фактором здесь является, с одной стороны, химическое строение полимерного пленкообразователя и, с другой – его физические свойства как в неотвержденном, так и в отвержденном состоянии, поэтому оценивали грибоустойкость пигментированных и непигментированных пленок.

Полученные лакокрасочные покрытия, а также пленки дисперсий имели одинаковую оценку степени грибоустойчивости по методу «2» ГОСТ 9.050 (4 балла по шестибальной шкале ГОСТ 9.048 – невооруженным глазом видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности).

Воздействие плесневых грибов – это, прежде всего, воздействие химически активной аг-

рессивной среды. Влияние агрессивных сред на наполненные пленки в значительной степени зависит от свойств пигментов и наполнителей. В лакокрасочном покрытии в большой степени подвергается разрушению пленкообразователь. При действии агрессивных сред на полимерные материалы макромолекулы могут претерпевать следующие превращения: уменьшение степени полимеризации в результате распада основной цепи макромолекул в полимерах; отщепление молекулы мономера от конца цепи макромолекулы – деполимеризация; образование новых химических связей между макромолекулами, т. е. реакция сшивания [2].

Химическую стойкость полимерных материалов можно оценивать по изменению их физико-механических свойств [2]. Следствием межмолекулярного взаимодействия может являться изменение предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве [3].

Свободные пленки пленкообразующих и полученные на их основе лакокрасочные покрытия подвергали воздействию плесневых грибов по экспресс-методике «агаровая сетка» с использованием грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium Funiculosum*, *Trichoderma viride* [4].

Таблица 2

Технические характеристики лакокрасочных материалов и покрытий

Наименование показателя	Показатель		
	ЛКМ на основе акриловой дисперсии	ЛКМ на основе стирол-акриловой дисперсии	ЛКМ на основе винил-ацетат-этилена
1. Цвет и внешний вид покрытия	Матовая поверхность, белая		
2. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	44,62	50,26	49,83
3. pH краски	7,0–8,0	7,0–9,0	5,6
4. Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2)°С, ч, не более	1	1	1
5. Степень перетира, мкм, не более	40	40	60
6. Укрывистость высушенной пленки, г/м ² , не более	147	147	145
7. Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (20 ± 2)°С, ч, не менее	24	12	12
8. Условная светостойкость, ч, более	24	24	24

Так как лакокрасочное покрытие изменяет свои свойства после старения, главным образом из-за деструкции пленкообразователя, измерение физико-механических характеристик, таких как прочность при растяжении и относительное удлинение проводили на пленках связующих. Кроме того, пигментированные покрытия в виде свободной пленки хрупкие и подготовка образцов в требуемом виде для проведения испытаний не представляется возможной.

Результаты испытаний, представленные на рис. 1 и 2, показали, что спустя 7 сут прочность при растяжении увеличивается, а относительное удлинение снижается у всех материалов. Через 14 сут и при дальнейшем воздействии плесневых грибов значительно снижается прочность при растяжении и увеличивается относительное удлинение у стирол-акрилового, в меньшей степени у винил-ацетат-этиленового и незначительно у акрилового пленкообразователей.

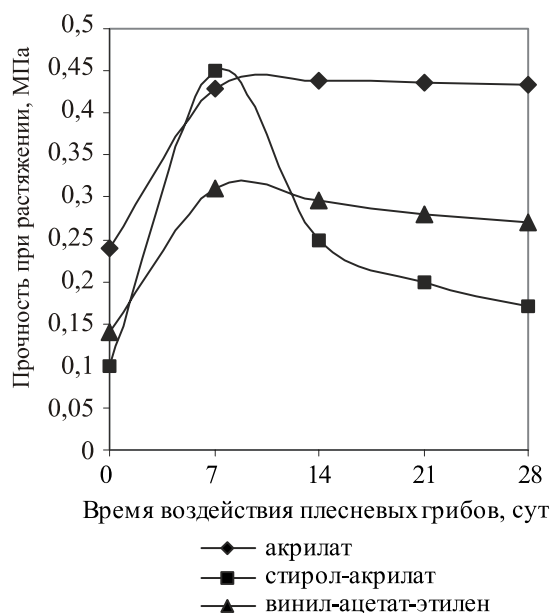


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов

О механизме действия метаболитов грибов на физико-механические свойства пленкообразующих можно пока только предполагать. Известно, что при воздействии агрессивных сред на полимерные материалы могут образовываться новые химические связи между макромолекулами. Для установления причины увеличения прочности при растяжении были проведены испытания по установлению содержания золь-гель-фракции в пленках связующего без старения и спустя 7 и 14 сут воздействия плесневых грибов. Пленкообразующие экстрагировали

бензолом в течение 3 ч. Данные, представленные в табл. 3, коррелируют с полученными ранее.

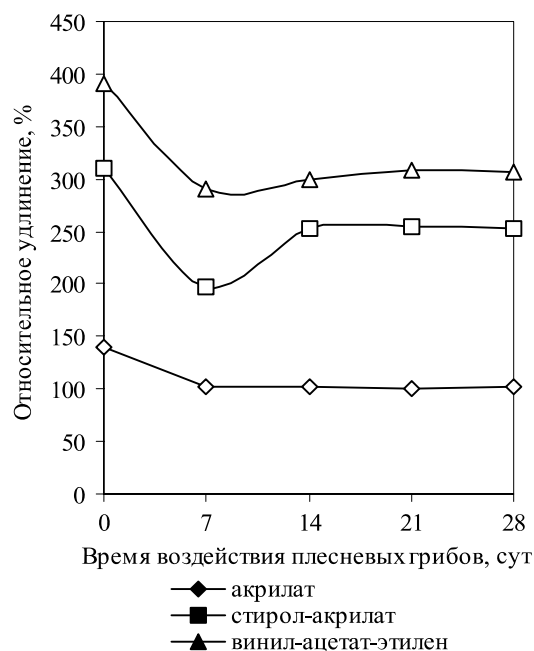


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов

Стирол-акриловый и винил-ацетат-этиленовый пленкообразователи не являются сетчатыми полимерами, поэтому не имеют гелефракции. Через 7 сут у них появляется гелефракция, которая с увеличением времени воздействия снижается у винил-ацетат-этиленового и пропадает у стирол-акрилового пленкообразующих. Акриловый пленкообразователь имеет сетчатую структуру, его золь на уровне 70%. После 7 сут воздействия микроорганизмов гель увеличивается, а затем постепенно снижается. Полученные данные свидетельствуют о том, что под действием плесневых грибов в макромолекулах пленкообразующего происходит образование новых химических связей.

Таблица 3

Гель-фракция непигментированных пленок

Пленкообразователь	Время воздействия плесневых грибов, сут	Гель, %
Акриловый	0	70,29
	7	80,12
	14	74,71
Стирол-акриловый	0	0
	7	71,12
	14	0
Винил-ацетат-этиленовый	0	0
	7	72,98
	14	69,74

Для исследования процессов, происходящих с пленкообразователем в пигментированной пленке, были также проведены испытания по установлению содержания золь-гель-фракции. Данные представлены в табл. 4.

Таблица 4
Гель-фракция пигментированных пленок

Пленко-образователь	Время воздействия плесневых грибов, сутки	Гель, %
Акриловый	0	50,27
	7	63,09
	14	56,74
Стирол-акриловый	0	0
	7	76,89
	14	74,65
Винил-ацетат-этиленовый	0	0
	7	32,65
	14	30,31

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о том, что через 7 сут образование новых химических связей также происходит в пигментированных лакокрасочных покрытиях. При дальнейшем воздействии плесневых грибов происходит разрушение пленкообразователя, что сопровождается снижением гель-фракции. Разрушение связующего в пигментированной пленке происходит в меньшей степени, благодаря присутствию пигментов и наполнителей.

Некоторые авторы [5] утверждают, что максимальное выделение плесневыми грибами органических кислот происходит в начальный период их активного роста и развития. Эти сведения коррелируют с полученными результатами, которые показывают, что максимальные изменения в структуре пленок происходят в первые 14 сут воздействия плесневых грибов. Далее происходит постепенное ухудшение физико-механических характеристик пленкообразующих.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что при воздействии на лакокрасочные покрытия плесневых грибов

вначале имеют место реакции структурирования, а затем деструкция пленкообразующих, что приводит к снижению физико-механических характеристик покрытия. Среди исследуемых связующих и лакокрасочных покрытий на их основе наиболее стойким к воздействию плесневых грибов является акриловый пленкообразователь, у которого снижение физико-механических характеристик происходит в меньшей степени.

Полученные данные дают более полное представление о процессах, происходящих в лакокрасочном покрытии при воздействии плесневых грибов, а также могут способствовать правильному выбору пленкообразующих для получения биозащитных лакокрасочных материалов.

Литература

1. Бочаров, Б. В. Актуальные вопросы биоповреждений / Б. В. Бочаров. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
2. Воробьева, Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г. Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 296 с.
3. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: 2007. – 548 с.
4. Гончарова, И. А. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов / И. А. Гончарова, А. Г. Мицкевич, Н. М. Ровбель // III Всероссийский конгресс по медицинской микологии «Успехи медицинской микологии», Москва, 24–25 марта, 2005 г.: материалы. – М.: Национальная академия микологии, 2005. – Т. 5. – С. 61–63.
5. Выделение кислот некоторыми гифомицетами / А. А. Малама [и др.] // IV Всесоюзная конференция по биоповреждениям: тезисы докладов, Н. Новгород, 3–6 октября 1991 г. / Нижегород. Гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, Науч.-исслед. ин-т химии; редкол.: В. Д. Ильичев [и др.]. – Н. Новгород, 1991. – С. 51.

Поступила 26.03.2010

УДК 006.91-048.26:579.66.083.1.088.1:620.193.8

Л. И. Антоновская, аспирант (БГТУ);

Н. И. Заяц, доцент (БГТУ); Н. А. Беясова, доцент (БГТУ)

**ОЦЕНКА И КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ,
ВЫПОЛНЕННЫХ В СООТВЕТСТВИИ С МЕТОДИКОЙ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕПЕНИ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛОВ
И ИЗДЕЛИЙ С БИОЦИДНЫМИ ДОБАВКАМИ К БИООБРАСТАНИЯМ**

В рамках нового адсорбционно-титрометрического метода оценки устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям разработана методика выполнения измерений (МВИ). В соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 МВИ содержит все необходимые разделы, включая информацию о точности измерений: среднее квадратическое отклонение (СКО) повторяемости и промежуточной прецизионности, лабораторное смещение и неопределенность измерений. Повторяемость и промежуточную прецизионность оценивали для двух показателей: концентрации молочной кислоты, определяемой в процессе измерений, и расчетного показателя степени устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям (*DS*). Лабораторное смещение метода определяли только для концентрации молочной кислоты с использованием метода добавок. Кроме того, в разработанной МВИ предусмотрена процедура контроля точности результатов измерений. МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям» прошла подтверждение пригодности в Белорусском государственном институте метрологии (свидетельство об аттестации № 543/2009).

According to the method of measuring the degree of biofouling resistance of materials and products with antibacterial additions devised earlier, the methodology of carrying out measurements (MCM) was worked out. According to SS (State Standard) objectives 8.010 MCM contains all the needed categories, including the information on the exactness of measurement: root-mean-square error (RMSE) of reiteration and intermediate precision, laboratory shift and uncertainty of measuring. Reiteration and intermediate precision was assessed using two indexes: the concentration of lactic acid defined during the measurement and the rated indicator of the degree of biofouling resistance of materials and products with antibacterial additions (*DS*). The laboratory shift of the method was defined only for the lactic acid, using the method of additions. Besides, the procedure of control of measurement results exactness was provided for by MCM. MCM «The detection of the biofouling resistance degree of materials and products with antibacterial additions» was approved at the Belarusian State Institute of Metrology (certificate № 543/2009).

Введение. Биообрастания и повреждения материалов и изделий, вызываемые различными микроорганизмами, наносят огромный экономический ущерб, достигающий громадных размеров. Только учтенные потери от биоповреждений материалов и изделий достигают 3% от объема их производства [1].

Для защиты материалов и изделий от биообрастаний в их состав вводят или на их поверхность наносят различные биоцидные добавки.

Расширение спектра биостойких материалов и сфер их использования диктует необходимость адекватной оценки их антимикробной активности. Однако на сегодняшний день в Республике Беларусь не существует простого, надежного и в то же время стандартизованного метода для определения способности изделий и материалов противостоять микробной колонизации и деструкции.

Ранее нами был разработан адсорбционно-титрометрический метод оценки устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям [2]. В рамках нового метода была разработана методика выполнения измерений (МВИ), которая должна пройти под-

тверждение пригодности в органах государственной метрологической службы (БелГим).

МВИ по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям разработана в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 и содержит все необходимые разделы, включая информацию о метрологических характеристиках (точности). Оценка точности МВИ является одним из основных этапов ее разработки.

Цель работы состояла в оценке и разработке процедуры контроля точности результатов измерений, выполненных в соответствии с МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям».

Основная часть. В соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 существует два альтернативных подхода к оценке точности измерений. Первый (традиционный) основан на расчете погрешности, второй, предложенный сравнительно недавно, связан с оценкой неопределенности измерений.

Кроме этих параметров точность измерений может быть выражена показателем правильности и показателями прецизионности. Причем в

зависимости от учтенных влияющих факторов различают следующие виды прецизионности: повторяемость, воспроизводимость, промежуточная прецизионность.

Показатели прецизионности характеризуются разбросом результатов, который оценивается средним квадратическим отклонением (СКО).

Для определения параметров точности нами были спланированы и проведены экспериментальные исследования по набору статистических данных. Образцами служили экспериментально синтезированные в ГНУ «Институт химии новых материалов» НАН Беларуси половолоконные ультрафильтрационные мембранные элементы (ПВУМ), содержащие различные биоцидные добавки, условно обозначенные как ПВ-1, ПВ-2, ПВ-3, ПВ-4. Для контроля использовали волокно аналогичного состава, не содержащее биоцидных добавок (Вк).

Пробы для измерений (культуральные жидкости) были получены в ходе совместного инкубирования молочнокислых бактерий с исследуемыми образцами.

СКО повторяемости и промежуточной прецизионности оценивали для двух показателей: концентрации молочной кислоты, определяемой в процессе измерений, и расчетного показателя степени устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям (DS).

Лабораторное смещение определяли только для концентрации молочной кислоты.

Для оценки прецизионности для каждого из четырех экспериментальных образцов получали девять серий измерений в условиях промежуточной прецизионности (разными операторами, в разные дни, на разном оборудовании). Каждая серия включала три параллельных результата, т. е. полученных в условиях повторяемости. В свою очередь, каждый из трех параллельных определений параметра DS рассчитывался по результатам девяти измерений концентрации молочной кислоты: по три параллельных измерения опытного, контрольного образцов и питательной среды.

По полученным результатам рассчитывали СКО повторяемости (формула 1) и промежуточной прецизионности (формула 4):

$$S_{r,j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_{i,j} - 1) S_{i,j}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{i,j} - 1)}}, \quad (1)$$

где $n_{i,j}$ – количество параллельных результатов измерений; $S_{i,j}$ – стандартное отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости:

$$S_{i,j} = \sqrt{\frac{1}{n_{i,j} - 1} \sum_{k=1}^{n_{i,j}} (y_{i,j,k} - \bar{y}_{i,j})^2}, \quad (2)$$

где $\bar{y}_{i,j}$ – среднее арифметическое результатов единичного анализа:

$$\bar{y}_{i,j} = \frac{1}{n_{i,j}} \sum_{k=1}^{n_{i,j}} y_{i,j,k}, \quad (3)$$

где $y_{i,j,k}$ – любой из результатов измерений.

$$S_{I(ТОЕ)} = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{\sigma}_{i,j} - \bar{\bar{\sigma}}_{i,j})^2}, \quad (4)$$

где $p_{i,j}$ – число результатов промежуточной прецизионности; $\bar{\bar{\sigma}}_{i,j}$ – среднее арифметическое из результатов измерений:

$$\bar{\bar{\sigma}}_{i,j} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{\sigma}_{i,j}. \quad (5)$$

Расчетные значения СКО повторяемости и промежуточной прецизионности приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Значения СКО повторяемости и промежуточной прецизионности результатов измерений концентрации молочной кислоты

Образцы для оценивания	СКО повторяемости, $S_{r,j}$, ммоль/дм ³	СКО промежуточной прецизионности, $S_{I(ТОЕ)}$, ммоль/дм ³
ПВ-1	0,0876	0,1116
ПВ-2	0,0876	0,0970
ПВ-3	0,0739	0,0881
ПВ-4	0,0440	0,0877

Таблица 2

Значения СКО повторяемости и промежуточной прецизионности результатов определения показателя DS

Образцы для оценивания	СКО повторяемости, $S_{r,j}$, отн. ед.	СКО промежуточной прецизионности, $S_{I(ТОЕ)}$, отн. ед.
ПВ-1	0,0137	0,0173
ПВ-2	0,0150	0,0155
ПВ-3	0,0117	0,0128
ПВ-4	0,0075	0,0059

Полученные результаты были использованы нами для разбивки диапазона измерений на поддиапазоны, в пределах которых по критерию Фишера разброс значений можно считать постоянным. В качестве оценок прецизионности

для каждого из поддиапазонов приняли максимальные значения (табл. 3).

Таблица 3

СКО повторяемости и промежуточной прецизионности измерений концентрации молочной кислоты для разных поддиапазонов

Интервал, ммоль/дм ³	СКО повторяемости, $S_{r,j}$, ммоль/дм ³	СКО промежуточной прецизионности, $S_{I(ТОЕ)}$, ммоль/дм ³
От 1,00 до 2,99 вкл.	0,09	0,12
Свыше 2,99 до 8,00 вкл.	0,08	0,09

Диапазон определения параметра DS (от 0 до 1 вкл.) не разбивали на поддиапазоны.

Правильность измерения концентрации молочной кислоты в соответствии с СТБ ИСО 5725 оценивали показателем лабораторного смещения.

Оценку лабораторного смещения осуществляли методом добавок. Пробами для контроля правильности служили культуральные жидкости, полученные в результате совместного культивирования молочнокислых бактерий с образцами, содержащими биоцидные добавки и эти же пробы с добавками молочной кислоты.

В качестве добавки использовали 80%-ную молочную кислоту (ГОСТ 490-2006), из которой готовили растворы необходимых концентраций. Концентрацию добавки определяли обратным титрованием.

Оценку правильности (лабораторного смещения) проводили по результатам сравнения концентрации добавки молочной кислоты измеренной ($C_{\text{доб. изм}}$) с концентрацией добавки молочной кислоты введенной (истинной) ($C_{\text{доб. вв}}$):

$$\hat{\Delta} = |C_{\text{доб. изм}} - C_{\text{доб. вв}}|. \quad (6)$$

Результаты оценки лабораторного смещения метода представлены в табл. 4.

Также была проведена оценка неопределенности измерений.

В настоящее время существуют два подхода к оценке неопределенности измерений. Первый – метод моделирования, дающий оценку суммарной стандартной неопределенности конкретного результата. Другой подход – альтернативный, получил название «эмпирического метода». Результаты, полученные с применением эмпирического метода, обычно относятся к определенному методу испытаний, а не к конкретному значению.

Нами был использован эмпирический метод, преимущество которого в том, что для оценки неопределенности можно использовать полу-

ченные ранее результаты оценки точности МВИ (смещение и промежуточную прецизионность).

Таблица 4

Характеристики правильности метода

Образцы для оценивания	$C_{\text{доб. изм}}$, ммоль/дм ³	$C_{\text{доб. вв}}$, ммоль/дм ³	Лабораторное смещение $\hat{\Delta}$, ммоль/дм ³	
ПВ-1	3,21	3,00	0,21	0,23
	3,24		0,24	
	3,23		0,23	
ПВ-2	6,09	6,00	0,09	0,15
	6,25		0,25	
	6,12		0,12	
ПВ-3	13,11	13,00	0,11	0,10
	13,10		0,10	
	13,10		0,10	
ПВ-4	17,09	17,00	0,09	0,09
	17,10		0,10	
	17,08		0,08	

Стандартная неопределенность измерений концентрации молочной кислоты (u) рассчитывалась как корень квадратный из суммы квадратов стандартного отклонения прецизионности ($S_{I(ТОЕ)}$) и оценки b , состоящей из лабораторного смещения, неопределенности концентрации раствора молочной кислоты с добавкой (u_{ref}), оцененной нами методом моделирования, и СКО при определении смещения (S):

$$u = \sqrt{S_{I(ТОЕ)}^2 + b^2}, \quad (7)$$

$$b = \sqrt{\hat{\Delta}^2 + u_{\text{ref}}^2 + S^2}. \quad (8)$$

Неопределенность определения параметра DS и концентрации молочной кислоты, представлена в табл. 5.

Таблица 5

Неопределенность определения параметра DS и концентрации молочной кислоты

Показатель	Интервал измерения	Стандартная неопределенность
DS , отн. ед	От 0,00 до 1,00	0,03
Концентрация молочной кислоты, ммоль/дм ³	От 1,00 до 2,99 вкл.	$0,26 \cdot 10^{-3}$
	Свыше 2,99 до 8,00 вкл.	$0,17 \cdot 10^{-3}$

В табл. 6 приведены все полученные нами характеристики точности результатов измерений, выполненных в соответствии с МВИ, по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям.

Таблица 6

Показатели точности измерений

Показатели	Интервал	$S_{r,j}$	$S_{I(ТОЕ)}$	$\hat{\Delta}$	Стандартная неопределенность
DS , отн. ед	От 0 до 1 вкл.	0,015	0,017	–	0,03
Концентрация молочной кислоты, ммоль/дм ³	От 1,00 до 2,99 вкл.	0,09	0,12	0,23	0,26
	Свыше 2,99 до 8,00 вкл.	0,08	0,09	0,10	0,17

В МВИ должна быть предусмотрена процедура контроля точности (приемлемости) результатов измерений: контроль повторяемости, промежуточной прецизионности и правильности.

Контроль повторяемости и промежуточной прецизионности должен осуществляться как по молочной кислоте, так и по показателю DS .

Результаты измерений считаются приемлемыми, если разность между наибольшим и наименьшим результатом параллельных измерений концентрации молочной ($r_k = C_{\max} - C_{\min}$) или между наибольшим и наименьшим результатом определения параметра DS ($r_k = DS_{\max} - DS_{\min}$) не превышает предела повторяемости (r).

$$r_k \leq r. \quad (9)$$

Предел повторяемости (r) равен:

$$r = f_n \cdot S_r, \quad (10)$$

где f_n – коэффициент, равный квантилю распределения Стюдента.

Разность между двумя результатами измерений концентрации молочной кислоты одной и той же пробы ($R_k = C_1 - C_2$) или двумя результатами определения параметра DS (первичного и повторного) ($R_k = DS_1 - DS_2$), полученных в условиях промежуточной прецизионности (разными операторами, в разное время, на разном оборудовании, после калибровки оборудования), не должна превышать предела промежуточной прецизионности (R).

$$R_k \leq R. \quad (11)$$

Предел повторяемости (r) равен:

$$R = f_n \cdot S_{I(ТОЕ)}. \quad (12)$$

Контроль правильности результатов и измерений осуществляли только по молочной кислоте с использованием метода добавок. В качестве добавки использовали 80%-ную мо-

лочную кислоту, из которой готовили растворы необходимых концентраций.

Контроль правильности проводили по результатам сравнения концентрации добавки молочной кислоты измеренной с концентрацией добавки молочной кислоты введенной (истинной).

$$\Delta = |C_{\text{доб. изм}} - C_{\text{доб. вв}}|. \quad (13)$$

Правильность результатов измерений считается удовлетворительной, если разница между значением измеренной концентрации добавки молочной кислоты и истинной не превышает значение лабораторного смещения, приведенного в табл. 6.

$$\Delta \leq \hat{\Delta}. \quad (14)$$

Заключение. Таким образом, была разработана методика выполнения измерений (МВИ) по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям. Осуществлена оценка и разработана процедура контроля точности результатов измерений, выполненных в соответствии с МВИ.

Разработанная МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям» прошла подтверждение пригодности в Белорусском государственном институте метрологии (свидетельство об аттестации № 543/2009).

Литература

1. Микробиологическое разрушение материалов: учеб. пособие / под общ. ред. В. Т. Ерофеева и В. Ф. Смирнова. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. – 128 с.
2. 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. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». – Минск: Белорус. наука, 2009 (в печати).

Поступила 26.03.2010

УДК 536.6:612.51:582.43

А. В. Игнатенко, доцент (БГТУ)

**БИОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ
БИОЦИДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СЕМЕНА РАСТЕНИЙ**

Статья посвящена проблеме безопасности биоцидных веществ и методам ее анализа. Цель исследования связана с разработкой экспресс-метода тестирования фитотоксичности веществ. Предложен биокалориметрический метод оценки токсичного действия биоцидов на семена растений. Показано, что биокалориметрия является простым, удобным и информативным методом тестирования фитотоксичности химических веществ.

The article is devoted to the problem of biocides safety and methods of its analysis. The aim of work is connected with development of express method of phyto-toxicity testing. It was proposed a bio-calorymetrical method for estimation of biocides toxicity action to the seeds of plants. It was shown that bio-calorymetry is a simple, comfortable and informative method for phyto-toxicity testing of chemicals.

Введение. Проблема безопасности использования биоцидных веществ является одной из актуальных задач снижения риска их воздействия на биообъекты окружающей среды и обеспечения безопасности для настоящего и будущего поколений живых организмов.

Биоцидные вещества получили широкое использование в растениеводстве для защиты растений от болезнетворных микроорганизмов, для получения новых сортов растений путем химического мутагенеза, для стимуляции прорастания и роста семян и оценки их устойчивости к стрессовым факторам, а также используются для биоиндикации и биотестирования токсичного и генотоксичного действия веществ на растениях [1, 2].

Оценку безопасности химических веществ проводят при их прямом воздействии на биообъекты разных уровней сложности. Для предварительной оценки опасности веществ используют скрининговые методы, включающие в качестве тест-объектов микроорганизмы, растения, животные, а также клеточные культуры, ткани и органы.

Тестирование веществ на фитотоксичность является одним из обязательных этапов их проверки на безопасность. Как правило, фитотоксичность веществ оценивается на семенах растений по влиянию на их всхожесть, скорость роста, а также на морфологические свойства проростков [3]. Данные методы просты, наглядны, но трудоемки и требуют от 3 до 15 дней наблюдений.

Более перспективны инструментальные методы анализа влияния химических веществ на биообъекты, позволяющие значительно снизить длительность и трудоемкость анализов [4].

Биокалориметрия является одним из универсальных подходов для оценки действия различных факторов на живые организмы. Уровень тепловыделения биообъектов является мерой их жизнеспособности и эффективности функционирования [5].

Для разработки экспресс-метода оценки токсичного действия биоцидных веществ на растительные организмы нами было изучено влияние антимикробных веществ на прорастание семян растений.

Оценку безвредности различных веществ для с/х культур растений лучше всего проводить в ключевой период их онтогенеза в фазе семя-проросток [1]. В этой стадии воздействие различных веществ оказывает наибольшее стрессовое влияние на растение и может изменять всхожесть семян, ингибировать их рост, развитие и вызывать гибель растений.

Основная часть. Цель исследования – разработка биокалориметрического метода оценки фитотоксичности веществ на семенах растений.

В работе использовали биоцидные препараты производства ИП «Инкраслав» (РФ/РБ): «Диактин», «Триасан», «Септанес», «Инкра-септ-10В» [6].

Ультрафиолетовую обработку препаратов проводили в открытых чашках Петри УФ лампой мощностью 100 Вт на расстоянии 20 см в течение 0–10 мин.

В качестве объектов исследования служили семена ржи, кресс-салата, для которых характерна быстрая всхожесть и достаточно высокая чувствительность к экзогенным воздействиям.

Обработку семян биоцидами проводили в течение 10–30 мин, $C = 0,01–1,0\%$ непосредственно в рабочей ячейке микрокалориметра.

Регистрацию теплопродукции семян в процессе их прорастания осуществляли с помощью микрокалориметра МКМ-Ц [5]. Измерение мощности теплопродукции и общего количества выделенного семенами тепла проводили в течение 0,5–6,0 ч, записывая показания в память прибора каждые 2 мин. Полученные результаты выражали в относительных величинах (Q / Q_0) по отношению к стационарному уровню тепловыделения семян на 20 мин измерения (Q_0).

После регистрации тепловыделения семян их высаживали в чашки Петри с полноценной питательной средой на глубину 0,5 см, ежедневно поливали питьевой водой и проращивали при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ при одинаковой освещенности контрольных и рабочих проб. Наблюдение морфологических свойств проростков осуществляли в течение 10 дней. На четвертые сутки производили подсчет всхожести семян, которую определяли как отношение числа проросших семян к числу посеянных. Поскольку всхожесть является случайной функцией, зависящей от многих внешних и внутренних факторов, результаты выражались по отношению к количеству проросших семян в контрольной пробе. Измерение высоты проростков проводили линейкой ежедневно с момента прорастания.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

В работе было изучено влияние антимикробных веществ и продуктов их ультрафиолетовой обработки на тепловыделение и прорастание семян ржи и кресс-салата.

На рис. 1 приведены результаты биокалориметрического анализа относительного тепловыделения семян ржи в процессе их прорастания.

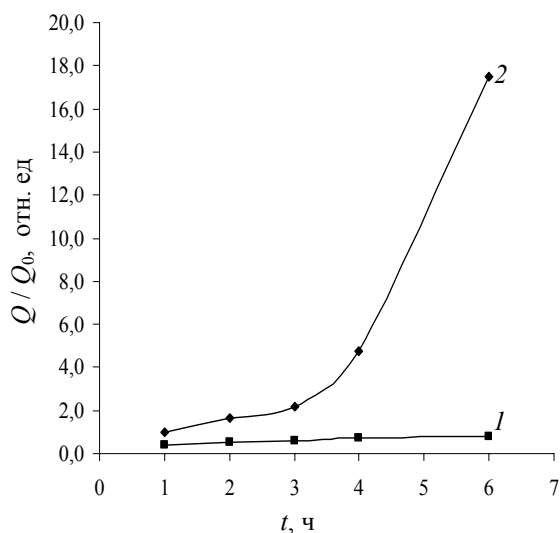


Рис. 1. Изменение мощности тепловыделения семян ржи в ячейке микрокалориметра в процессе их прорастания ($T = 30^\circ\text{C}$):
1 – тепловыделение сухих семян;
2 – тепловыделение влажных семян

Как видно из рис. 1, в отсутствии влаги тепловыделение семян было минимально и не изменялось во времени.

В присутствии воды теплопродукция семян ржи постепенно увеличивалась. На начальном

этапе наблюдался относительно медленный рост тепловыделения семян, сопровождающийся их набуханием. После 4 ч на термограмме отмечалось быстрое увеличение теплопродукции семян, указывающее на активацию в них метаболических процессов. При этом относительное тепловыделение набухших зерен ржи увеличивалось на порядок. Можно полагать, что на стадии активации тепловыделения проращиваемые семена будут наиболее чувствительны к воздействию различных веществ.

В присутствии биоцидных веществ в концентрации 0,5% (рис. 2) относительная величина теплопродукции семян ржи уменьшалась по сравнению с контрольными образцами и зависела от природы антимикробных препаратов. Наибольшее влияние на кинетику тепловыделения семян оказали препараты «Диактин» и «Инкрасепт». Воздействие биоцидов зависело от времени обработки семян. На стадии набухания зерен препараты оказывали на них меньшее влияние, чем на стадии активации метаболизма. Поэтому для дальнейших исследований токсичного действия биоцидных веществ использовали предварительно активированные семена.

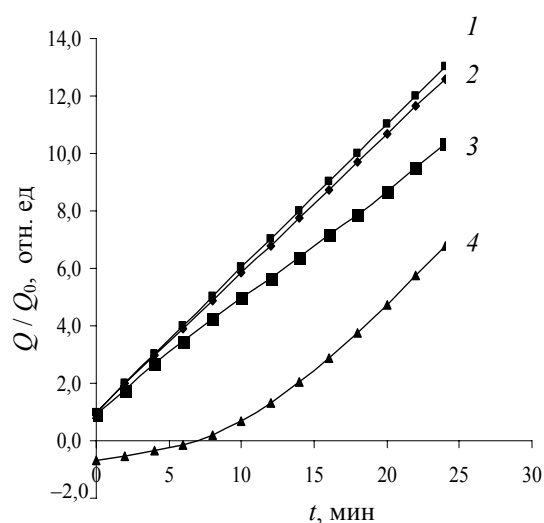


Рис. 2. Кинетика изменения относительной величины тепловыделения семян ржи при проращивании в среде с биоцидами ($C = 0,5\%$):
1 – контроль; 2 – «Септанес»;
3 – «Диактин»; 4 – «Инкрасепт-10В»

Изучение влияния ультрафиолетового облучения биоцидных веществ на тепловыделение семян ржи показало (рис. 3), что продукты фотопревращений препарата «Септанес» (рис. 3, а) угнетали тепловыделение семян, тогда как фотопродукты препарата «Инкрасепт» – стимулировали рост физиологической активности семян ржи (рис. 3, б).

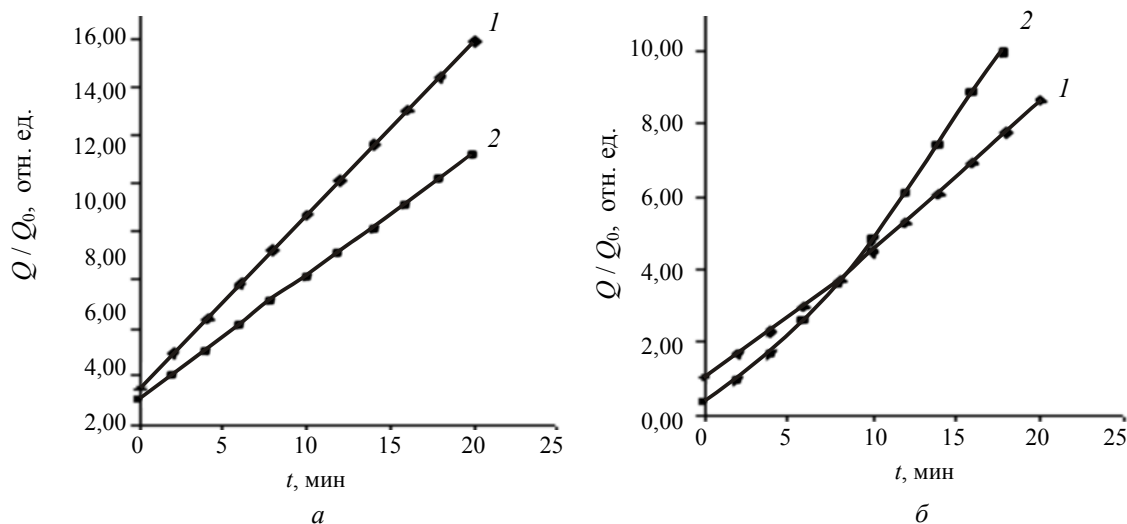


Рис. 3. Кинетика тепловыделения семян ржи при проращивании в среде с продуктами ультрафиолетовой обработки биоцидов ($C = 0,5\%$, $T = 30^\circ\text{C}$.
1 – контроль; 2 – продукты: а – «Септанесс»; б – «Инкресепт-10В»

Метаболическая активность клеток отличается лабильностью. Не все ее изменения могут служить показателем токсичности, поскольку они могут носить физиологический, адаптационный характер. Только если наблюдаемые изменения выходят за пределы колебаний физиологической нормы, они могут указывать на токсичность веществ.

Биоповреждение клеток начинается с нарушений, происходящих в цитоплазматической биомембране. Одной из ключевых систем жизнедеятельности для всех живых организмов является биоэнергетическая система [7]. Ее нарушение затрагивает первичные процессы биоэнергетики, связанные с катаболизмом веществ и транспортом зарядов в дыхательной цепи переноса электронов.

На более поздних этапах происходит нарушение вторичных энергетических процессов, связанных с биосинтезом веществ в клетках. Эти изменения протекают при прямом участии генетической системы клеток.

Для оценки биологических последствий действия биоцидных веществ на семена растений помимо анализа тепловыделения было изучено также их влияние на всхожесть семян и морфологические характеристики проростков.

Качество семян может определяться их физическими показателями: массой, размером, плотностью, но они не отражают физиологические состояния семян.

Для характеристики физиологических состояний семян используют такие показатели их качества, как жизнеспособность, влажность, зараженность болезнями, всхожесть, энергия прорастания и сила роста [8–10].

Жизнеспособность определяется общей долей живых семян в партии, при этом они не

обязательно будут прорасти и, соответственно, будут отличаться всхожестью.

Согласно ГОСТ 12038-84, всхожесть семян – это способность давать нормально развитые проростки за определенный срок в оптимальных условиях. Она определяется процентом всхожести (V):

$$V = (N_v / N_o) \cdot 100 (\%),$$

где N_o , N_v – общее количество посеянных и взошедших семян соответственно.

Физиологическое состояние семян характеризуется также силой и энергией роста, которые отражают отношение семян к стрессовым факторам.

Семена могут содержать стрессочувствительные и стрессоустойчивые формы, которые отличаются силой и энергией роста. Когда условия прорастания семян оптимальны, то лабораторная и полевая всхожесть совпадают, и сила роста не отличается от энергии роста. Однако поскольку на практике условия прорастания отличаются от оптимальных, то на семена оказывают дополнительное влияние стрессовые факторы среды. В этих условиях сила и энергия роста не совпадают.

Согласно Международному агентству по стандартизации семян (ISTA), энергия прорастания характеризует дружность всхода семян и определяется средней скоростью или временем их прорастания [11].

Обработка семян кресс-салата биоцидом «Инкресепт» при $C = 0,1\%$ приводила к стимуляции их тепловыделения в 1,5 раза, сокращала длительность прорастания семян на сутки по сравнению с необработанными образцами и увеличивала скорость роста побе-

гов. В случае препаратов «Диактин», «Септанес» наблюдалось противоположное действие (таблица).

**Биометрические показатели системы
семена-проростки для кресс-салата
при обработке биоцидами
(С = 0,1%) через 7 сут**

Параметры	Контроль	Биоциды		
		«Септанес»	«Инкрасепт»	«Диактин»
Всхожесть семян, %	83,1 ± 2,4	65,4 ± 2,7	84,0 ± 2,9	76,5 ± 2,3
Длина ростков, см	7,1 ± 2,5	5,7 ± 2,2	7,3 ± 2,0	6,8 ± 2,1
Средняя скорость роста ростков, см/сут	2,0 ± 0,3	1,2 ± 0,3	2,4 ± 0,2	1,8 ± 0,3

О наличии фитотоксичного эффекта при действии химических веществ можно судить по снижению всхожести семян на 20% и более по отношению к контролю. Как следует из таблицы, таким эффектом для кресс-салата обладал препарат «Септанес».

Заключение. Таким образом, проведенное исследование показало, что метод биокалориметрии является чувствительным, быстрым, информативным и удобным методом анализа воздействия биоцидных веществ на семена и оценки степени их безвредности для растений. Уровень тепловыделения семян коррелировал с биометрическими показателями растений при их прорастании и росте. Метод биокалориметрии может быть использован как для оценки качества семенного материала и защиты его биоцидными веществами от патогенных микроорганизмов, так и для оценки токсичного действия веществ на развитие растительных организмов.

Изученные биоцидные вещества при концентрациях ниже 0,05% не опасны для семян ржи и кресс-салата и оказывают на них стимулирующее действие. Увеличение концентрации биоцидов подавляет всхожесть семян и тормозит их развитие.

Литература

1. Тарануха, Г. И. Селекция и семеноводство сельскохозяйственных культур: учеб. для студентов высших сельскохозяйственных учебных заведений по агропромышленным специальностям / Г. И. Тарануха. – Минск: ИВЦ Минфина, 2009. – 430 с.
2. Зинченко, В. А. Химическая защита растений: средства, технологии и экологическая безопасность / В. А. Зинченко. – М.: Колос, 2008. – 232 с.
3. Фирсова, М. К. Семенной контроль / М. К. Фирсова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1969. – 298 с.
4. Юрин, В. М. Основы ксенобиологии: учеб. пособие / В. М. Юрин. – Минск: Новое знание, 2002. – 267 с.
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.
6. Инструкции по применению дезинфицирующе-моющих средств «Септанес», «Инкрасепт», «Триасан», «Диактин» для целей дезинфекции и предстерилизационной очистки изделий медицинского назначения и дезинфекции поверхностей. – Минск: Стандарты, 2000. – 24 с.
7. Журавлев, А. И. Основы физики и биофизики / А. И. Журавлев. – М.: Мир, 2005. – 383 с.
8. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения зараженности болезнями: ГОСТ 12044-93. – Введ. 01.01.1995. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2004. – 57 с.
9. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести: ГОСТ 12038-84. – Введ. 01.07.1986. – М.: Минсельхоз СССР, 1986.
10. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения силы роста: ГОСТ 12040-66. – М.: Минсельхоз СССР, 1966.
11. Handbook of Seed Vigour Test Methods / Ed. J. G. Hampton, D. M. TeKrony. – ISTA. Vigor Test Committee. – Zurich, 1995. – 120 p.

Поступила 26.03.2010

УДК 504.5:661.16

А. В. Игнатенко, доцент (БГТУ)

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Рассмотрены некоторые подходы и методы контроля окружающей среды и оценки биогенной безопасности химических веществ. С целью разработки скринингового метода контроля токсичности веществ предложен биолуминесцентный метод оценки действия биоцидов на клетки микроорганизмов. Наличие сильной корреляционной связи между результатами тестирования биоцидной активности веществ методом биолуминесценции и диффузии в агар позволяет рекомендовать применение биолуминесцентного метода для экспресс-оценки безопасности веществ для окружающей среды.

Some approaches for environmental control and methods of biogenic safety estimation of chemicals were discussed. With the aim of development of screening methods for toxicity testing of biocides it was proposed to use a bioluminescent method for estimation of biocides action to the cells of microorganisms. A strong correlation between results of biocides activity testing by bioluminescence and diffusion chemicals in agar makes it possible to recommend application of bioluminescent method for express estimation of biocides safety for environment.

Введение. Безопасность окружающей среды является основной потребностью существования человека и сохранения его здоровья. Как известно, опасность различных факторов определяется риском их воздействия на окружающую среду и степенью влияния на жизнедеятельность настоящего и будущих поколений живых организмов.

Все факторы окружающей среды могут быть разделены на четыре основные группы: абиотические (неживая природа); биотические (биосфера); антропогенные (человек, общество,

относящиеся к социосфере); техносферные (включающие продукты информационно-технической деятельности человека). Это позволяет выделить следующие виды безопасности среды: абиогенную (физико-химическая, сейсмическая, природно-климатическая); биогенную (экологическая, биологическая, микробиологическая, генно-инженерная), техногенную, а также отдельные виды антропогенной (социальной) безопасности, связанные с общественной деятельностью человека (рис. 1).



Рис. 1. Классификация видов безопасности среды

Существует ряд подходов для оценки безопасности окружающей среды: экологический, биологический, молекулярно-генетический, физико-химический, техногенный.

Экологический подход рассматривает влияние факторов среды на сообщества особей, популяций, видов. Он выделяет три группы биобъектов (продуценты, консументы и редуценты), взаимосвязанные между собой закономерностями пищевых цепей.

Биологический подход рассматривает воздействие факторов на живые организмы, как на объекты на разных уровнях сложности их организации и с точки зрения влияния на их эволюцию. В данном подходе выделяются такие формы биосистем, как: неклеточные, доклеточные, клеточные и многоклеточные. Они характеризуются на разных уровнях организации биосистем: молекулярно-генетическом, субклеточном, клеточном, тканевом, органном, системно-органном, организменном, популяционно-видовом. Уровни выше популяционно-видового также относятся к биологическому анализу, но более детально рассматриваются в экологическом подходе.

Молекулярно-генетический подход характеризует влияние факторов среды на развертывание и функционирование генетических программ живых организмов, а также характеризует степень опасности различных веществ для будущих поколений.

Физико-химический подход устанавливает взаимосвязь между структурой, свойствами веществ и их биогенной опасностью. Ни один из физических или химических методов не позволяет дать надежную оценку степени опасности отдельных веществ или многокомпонентной среды. Это могут сделать только сами биологические объекты, которые являются интегральными сенсорами качества и безопасности среды.

Можно выделить также техногенный подход, который устанавливает степень воздействия факторов среды на техносферу, а также влияние самой техносферы на окружающую среду и человека.

Все рассмотренные подходы взаимосвязаны и отражают разные стороны проблемы безопасности среды.

Одной из актуальных экологических задач является разработка экспресс-методов контроля биогенной безопасности химических веществ для окружающей среды. Уже известно более 60 млн. наименований ксенобиотиков, созданных человеком, и ежегодно появляется десятки тысяч новых химических соединений, большая часть из которых представляет опасность для человека и окружающей среды.

Агентство по охране окружающей среды (EPA, США) выделило список наиболее опасных загрязнителей, насчитывающий около 1000 наименований, подлежащих первоочередному контролю. Однако на практике контролируется порядка 40–50 веществ, поскольку разработка эффективных методов оценки безопасности веществ и методов контроля за их содержанием в окружающей среде значительно отстает от темпов синтеза новых соединений.

В настоящее время нет универсальных, быстрых, простых и дешевых методов контроля безопасности, которые можно использовать для всех веществ. Существующие схемы оценки безопасности на животных многоэтапны, длительны, трудоемки и не позволяют проконтролировать все соединения. Это вызывает необходимость применения многоуровневого подхода и батарей различных тестов на разных биологических объектах.

Для повышения эффективности анализа безопасности веществ и окружающей среды используют скрининговые экспресс-методы. Они позволяют на предварительном этапе обнаружить потенциальную опасность среды и отобрать подозрительные объекты для последующего их более глубокого анализа по развернутой программе.

Одной из многочисленных групп химических соединений, широко используемых на практике, являются биоциды. К ним относят антимикробные препараты, которые должны вызывать гибель патогенных и технически вредных микроорганизмов, но быть безопасными для человека и окружающей среды [1].

Бактерии являются удобными тест-объектами для скрининговых методов и предварительной проверки веществ на общую токсичность и генотоксичность, поскольку они имеют малые размеры, упрощенное строение, содержат гаплоидный набор хромосом, отличаются высокой скоростью размножения.

Основная часть. Цель работы – поиск скринингового экспресс-метода оценки безопасности биоцидных препаратов и продуктов их превращений.

В качестве объектов исследования токсичности веществ служили бактериальные культуры, хранящиеся в коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*. В работе использовали также микроорганизмы-деструкторы, выделенные из разрушенного бетона и отнесенные к нитрификаторам 1-го, 2-го рода и тионовым бактериям.

Суточные культуры микроорганизмов получали высевом на скошенный питательный агар коллекционных культур [2]. Посев инкубировали сутки в термостате при температуре 30°C. Суспензии клеток в log-фазе роста получали внесением в пробирки с суточной культурой на скошенном агаре по 2–4 мл стерильного питательного бульона. Смывы помещали в термостат на 3 ч, после чего использовали для дальнейшего анализа. Концентрацию жизнеспособных микроорганизмов определяли методом культивирования клеток в питательном агаре при 30°C в течение 72 ч.

В работе применяли современные дезинфицирующе-моющие биоцидные препараты «Диактин», «Триасан», «Септанес», «Славин», «Стэн», «Инкрасепт-10В» производства ИП «Инкраслав» (РФ/РБ), содержащие разные классы антимикробных веществ: четвертичные аммонийные соединения (ЧАС), перекиси, спирты, полигексаметиленгуанидины и их комбинации, обладающие вирулицидным, бактерицидным и фунгицидным действием [3].

Ультрафиолетовую обработку антимикробных препаратов ($V = 10 \text{ см}^3$, $C = 0,01\text{--}1,0\%$) проводили в открытых чашках Петри под УФ лампой мощностью 100 Вт в течение 0–10 мин.

Оценку биологической активности антимикробных веществ и продуктов их фотопревращений осуществляли с помощью метода диффузии веществ в агар [2], а также методом биолуминесценции.

Биолуминесцентные измерения проводили на люминометре «SystemSure II» с использованием одноразовых устройств «Ultrasnap™ АТР» (Великобритания). Работа прибора основана на измерении количества аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), присутствующей во всех живых клетках. При введении в тестируемую среду реагентов, включающих люциферин-люциферазный комплекс, в присутствии АТФ возникает биолуминесцентное свечение, регистрируемое люминометром с высокой чувствительностью (10^{-15} М АТФ).

В пробирку вносили по 0,9 мл суспензии тест-культур микроорганизмов и 0,1 мл биоцидов. Образцы инкубировали в течение 10 мин в термостате при 30°C и измеряли интенсивность биолуминесценции, как указано в [4].

Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

В начале работы изучили влияние биоцидных веществ на технически вредную микрофлору – нитрификаторы 1-го, 2-го рода и тионовые

бактерии методом диффузии веществ в агар. О токсичности веществ судили по диаметру зон подавления роста микроорганизмов. Чем больше диаметр зоны, тем выше токсичность веществ при их одинаковых концентрациях (рис. 2).

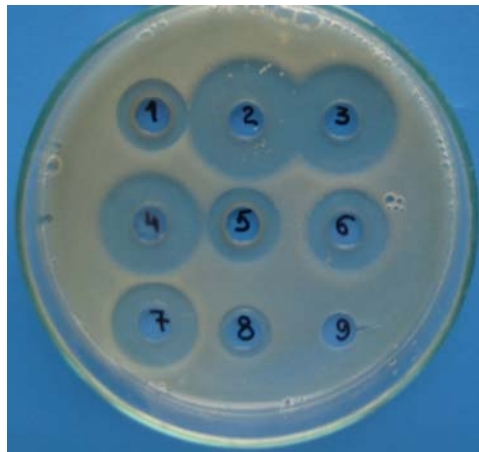


Рис. 2. Диаметры зон подавления роста бактерий нитрификаторов 1-го рода в методе диффузии веществ ($C = 0,1\%$) в агар:

1 – «Славин»; 2 – «Диактин»; 3 – «Септанес»; 4 – «Триасан»; 5 – «Инкрасепт-10В»; 6 – «Стэн»; 7 – «Хлоргексидин»; 8 – «Септомирин»; 9 – контроль

Из рис. 2 следует, что наиболее токсичным биоцидом по отношению к коррозионно-активным бактериям-деструкторам бетонов является препарат «Диактин», а наименьшей активностью обладал препарат «Септомирин».

Биоциды, применяемые для обработки поверхностей на открытом воздухе, могут подвергаться действию ультрафиолетового излучения Солнца. Для проверки фотоустойчивости биоцидов, а также выяснения возможности образования более токсичных продуктов, растворы биоцидов подвергали облучению ультрафиолетовой лампы и изучали активность продуктов их фотопревращений методом диффузии веществ в агар на трех тест-культурах микроорганизмов.

В табл. 1, 2 приведены результаты влияния изученных препаратов и продуктов их фотопревращений на бактерии *E. coli*, *B. subtilis*, *Ps. fluorescens*.

Из табл. 1 видно, что «Триасан», «Диактин», «Стэн» проявляли универсальное токсичное действие против всех используемых тест-культур бактерий, тогда как «Славин», «Инкрасепт», «Септанес» обладали избирательным действием к отдельным культурам. Как известно, вещества, подавляющие развитие микроорганизмов в зоне 3,0 см и более, считаются высокотоксичными, а менее 1–2 см – слаботоксичными.

Таблица 1

Анализ токсичности биоцидных препаратов (C = 0,5%) методом диффузии веществ в агар

Биоциды	Диаметр зон ингибирования роста клеток, см		
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>Ps. fluorescens</i>
1. Славин	3,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2	2,0 ± 0,3
2. Триасан	3,0 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,4 ± 0,2
3. Диактин	3,0 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,0 ± 0,3
4. Инкрасепт	1,5 ± 0,3	2,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1
5. Септанес	1,6 ± 0,2	4,0 ± 0,3	3,5 ± 0,2
6. Стэн	2,8 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2

Таблица 2

Анализ токсичности продуктов УФ-облучения биоцидных препаратов (C = 0,5%) методом диффузии веществ в агар

Биоциды после УФ-обработки	Диаметр зон ингибирования роста клеток, см		
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>Ps. fluorescens</i>
1. Славин	2,5 ± 0,3	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1
2. Триасан	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2
3. Диактин	3,3 ± 0,2	3,0 ± 0,1	3,2 ± 0,3
4. Инкрасепт	1,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2	2,2 ± 0,2
5. Септанес	1,5 ± 0,1	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,3
6. Стэн	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,3	2,3 ± 0,2

По степени токсичности биоцидных препаратов для тест-культур микроорганизмов по данным диффузионного метода их можно расположить в ряд:

«Диактин» ≈ «Триасан» > «Септанес» > «Стэн» > «Славин» > «Инкрасепт».

Из табл. 2 следует, что биоцидные препараты «Диактин», «Инкрасепт» проявляли повышенную устойчивость к УФ-обработке, тогда как препараты «Триасан» и «Славин» быстро теряли свою активность в процессе облучения по отношению ко всем тест-культурам.

Степень токсичности УФ-облученных биоцидов для тест-культур бактерий по данным диффузионного метода уменьшалась в ряду:

«Диактин» > «Инкрасепт» > «Стэн» > «Септанес» > «Триасан» > «Славин».

Анализ токсичного действия изученных биоцидных препаратов на культуру бактерий *E. coli* биолюминесцентным методом показал (рис. 3), что биоциды можно расположить в ряд снижения их токсичного действия:

«Диактин» > «Триасан» > «Септанес» > «Стэн» > «Славин» > «Инкрасепт».

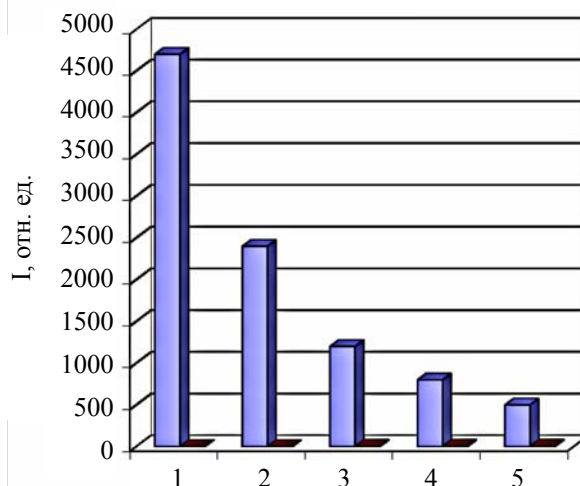


Рис. 3. Биолюминесцентная оценка эффективности подавления клеток *E. coli* ($N = 10^7$ кл/см³) биоцидными веществами:

1 – контроль; 2 – «Инкрасепт»; 3 – «Септанес»; 4 – «Триасан»; 5 – «Диактин» (C = 0,1%)

Закключение. Полученные результаты хорошо согласуются с диффузионным методом. Длительность анализа токсичности веществ биолюминесцентным методом на тест-культурах микроорганизмов – 2 мин, что на три порядка меньше, чем для диффузионного метода. Биолюминесцентный метод может быть рекомендован в качестве скринингового для экспресс-оценки биологической активности и безопасности веществ для окружающей среды.

Литература

- 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.
- Белясова, Н. А. Микробиология. Лабораторный практикум / Н. А. Белясова. – Минск: БГТУ, 2007. – 160 с.
- Инструкции по применению дезинфицирующе-моющих средств «Септанес», «Инкрасепт», «Триасан», «Диактин» для целей дезинфекции и предстерилизационной очистки изделий медицинского назначения и дезинфекции поверхностей. – Минск: Стандарты, 2000. – 24 с.
- Инструкция по применению лабораторной системы «System SURE II». – Великобритания: Hygeina LLC. – 2004. – 59 с.

Поступила 26.03.2010

РЕФЕРАТЫ

.....

УДК 547.594.4+547.628.1

Михаленок, С. Г. **Синтез алкиларилциклогексенонов и *para*-терфенилов на их основе** / С. Г. Михаленок, М. А. Лойко, В. С. Безбородов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 3–7.

Изучена реакция солей Манниха на основе гидрохлоридов 1-(4-(4-алкилциклогексил)фенил)-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-онов с замещенными бензилметилкетонами. Показано, что основными продуктами являются 3,6-бис(алкиларил)циклогекс-2-еноны, образующиеся в результате первоначального присоединения по Михаэлю и последующей внутримолекулярной альдольно-кетоновой конденсации. Циклогексеноны были далее трансформированы с выходами 60–65% в соответствующие замещенные 3'-хлор-*para*-терфенила, содержащие алкилциклогексильный заместитель. Строение синтезированных соединений установлено с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

Библиогр. – 11 назв.

УДК 541.127:541.128:541.182

Флейшер, В. Л. **Жидкофазное окисление лимонена кислородом воздуха** / В. Л. Флейшер // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 8–11.

При окислении лимонена кислородом воздуха при температурах 60 и 80°C образуется значительное количество нелетучих полимеров 38 и 45,1% соответственно. Одновременно наблюдается снижение в летучей фракции общего количества карвеола на 1,53%, карвона – 2,84%. Таким образом, установлено, что повышение температуры отрицательно сказывается на выходе целевых продуктов. Поэтому целесообразным является проведение процесса окисления в присутствии ингибиторов или реагентов, способствующих разложению нежелательных перекисей, а, следовательно, снижению количества образующихся полимеров.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 11 назв.

УДК 547.232

Антоневич, И. П. **Взаимодействие (4-метоксифенил)((2-нитрометил)-циклопентен-1-ил)метанона с терминальными алкинами** / И. П. Антоневич, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 12–16.

(4-Метоксифенил)-[2-(5-(ацетоксиметил)изоксазол-3-ил)-циклопентил]-метанон **4** и (4-метоксифенил)-[2-(5-(4-пентилоксифенил)изоксазол-3-ил)-циклопентил]-метанон **5** были получены в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (4-метоксифенил)((2-нитрометил)-циклопентен-1-ил)метанона с терминальными алкинами. Синтезированные соединения являются *aza*-, *oxa*-гетероциклическими аналогами простагландинов.

Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 547.232

Антоневич, И. П. **Восстановительное расщепление 5-бром-6-гидроксицикло-пентаноизоксазолинов** / И. П. Антоневич, С. В. Нестерова, Я. М. Каток // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 17–22.

Титульная реакция была изучена как метод получения функционализированных цикlopентаноидных синтонов в полном синтезе аналогов простагландинов, в том числе посредством нитрилоксидного подхода. В результате восстановительного расщепления ряда 5-бром-6-гидроксициклопентаноизоксазолинов с хорошими выходами были выделены соответствующие α,β -еноны и β -гидроксикетоны, причем последние были получены преимущественно как *цис*-изомеры наряду с *транс*-продуктами. Синтезированные соединения являются интермедиатами в полном синтезе аналогов простагландинов, а также представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 9 назв.

УДК 547.598.3

Флейшер, В. Л. **Влияние солей редкоземельных металлов на стереоселективность восстановления вербенона** / В. Л. Флейшер, И. Л. Лавринович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 23–25.

Рассмотрено влияние солей металлов лантаноидной группы на селективность восстановления вербенона NaBH_4 . Установлено, что использование солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и

$Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ позволяет повысить содержание *цис*-вербенола в продуктах восстановления до 79–90% и значительно снизить количество вербанонов и вербанолов (до 4–15%).

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 15 назв.

УДК 630.187.1:630.425

Владыкина, Д. С. **Хроматографический анализ состава эфирных масел ели в условиях техногенного загрязнения г. Минска** / Д. С. Владыкина, С. А. Ламоткин, А. В. Саморядов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 26–30.

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел. Из отобранных образцов получены эфирные масла методом гидродистилляции. Выполнен качественный и количественный анализ эфирных масел елей, произрастающих на территории с различным уровнем загрязнения. В составе эфирного масла идентифицировано 43 компонента. Полученные данные свидетельствуют, что состав эфирных масел существенно зависит от степени загрязнения хвои и может быть использован как индикатор экологического состояния.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 577.115.3:[633.853+633.367]

Волкович, А. Н. **Состав жирных кислот семян рапса, сои, люпина** / А. Н. Волкович, С. А. Ламоткин, И. И. Глоба // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 31–33.

Статья посвящена изучению жирнокислотного состава масла, выделенного из семян рапса, сои, люпина, произрастающих на территории Республики Беларусь. Выбор объектов для исследования обусловлен возрастающей актуальностью их применения для получения пищевых растительных масел. В работе проведен анализ ряда масел, выделенных из семян рапса, люпина различной степени зрелости и семян сои различных сортов. Для проведения анализа использовался газохроматографический метод анализа. Было идентифицировано 29 метиловых эфиров жирных кислот. Показано высокое содержание эссенциальных кислот в семенах рапса, сои, люпина, что позволяет рассматривать эти объекты как источники получения специфических жирных кислот, оказывающих благоприятное воздействие на здоровье человека. Качественно химический состав жирных кислот, входящих в состав масла рапса и люпина, практически не изменяется в зависимости от степени зрелости образцов. Основные изменения наблюдаются в количественном содержании отдельных представителей.

Табл. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 547.913:543.544.32

Компонентный состав эфирного масла *Salvia officinalis* L. из растительного сырья Республики Беларусь / Н. А. Коваленко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 34–38.

Представлены результаты газохроматографического анализа эфирного масла шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.) из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси (ЦБС) с использованием капиллярной неполярной колонки. Установлен компонентный состав эфирного масла шалфея лекарственного, выращенного в условиях Республики Беларусь. Показано, что главными компонентами исследованного масла являются β -пинен, 1,8-цинеол, α - и β -туйоны, линалоол, линалилацетат, борнилацетат и α -гумулен. Соотношение α -/ β -туйон, характеризующее хемотип *Salvia officinalis* L. из коллекции ЦБС, равно 10 : 1. Приведены данные по влиянию фазы онтогенеза, способа подготовки растительного сырья и длительного хранения эфирного масла шалфея лекарственного на его компонентный состав.

Табл. 1. Ил. 7. Библиогр. – 15 назв.

УДК 543.544:630*232.312:582.475

Сумцова, Е. И. **Хроматографический анализ липидов семян хвойных** / Е. И. Сумцова, С. А. Ламоткин, О. В. Жарина // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 39–42.

Рассмотрены современные подходы к ведению лесного хозяйства в Республике Беларусь. Показано, что плантационное лесоводство, стабильный рост естественного возобновления лесонасаждений сегодня являются одними из основных направлений. При этом уровень качества посевного материала является весьма важным фактором. Для своевременного фиксирования момента зрелости семян был изучен жирнокислотный состав липидов семян шишек сосны в различные периоды созревания. Анализ жирных кислот проведен на газожидкостном хроматографе «Кристалл 5000». В результате интерпретации хроматограмм было идентифицировано до 90% от полного содержания жирных кислот. В качестве основных компонентов в исследуемых образцах идентифицированы линолевая, γ -линоленовая, олеиновая, пальмитиновая, стеариновая и другие кислоты. Показана явная динамика жирнокислотного состава в процессе созревания семян.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 3 назв.

УДК 544.77:661.185

Бондаренко, Ж. В. **Получение и исследование пен на основе препаратов Техарон K12G и Genapol LRO** / Ж. В. Бондаренко, Г. Г. Эмелло, В. Н. Артюх // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 43–46.

Технические препараты Техарон K12G и Genapol LRO представляют собой коллоидные поверхностно-активные вещества на основе алкилсульфатов натрия. На приборе Росс – Майлса получены пены из водных растворов препаратов с концентрациями 0,02–50,00 г/л при температуре 22°C. Изучены: пенообразующая способность, свойства пен и кинетика их устойчивости. Установлено, что препарат Genapol LRO обладает большей способностью к пенообразованию. Показано, что это связано с его более высокими поверхностно-активными свойствами. Доказана принципиальная возможность использования исследованных препаратов в качестве пенообразователей при получении гигиенических моющих средств. Установлено, что концентрация препарата Genapol LRO должна составлять не менее 0,1 г/л, а препарата Техарон K12G – не менее 0,6 г/л.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 4 назв.

УДК 544.33:543.632.545:546.21:547.592.12+543.429.23

Применение ЯМР для анализа термолита растворов пероксида бензоила в циклогексане / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 47–51.

В результате исследования термолита растворов перекиси бензоила в циклогексане было установлено, что разложение протекает как по цепному мономолекулярному механизму, так и со значимым вкладом радикалов растворителя. Вклад каждого направления разложения зависит от концентрации перекиси и растворенного кислорода. Изучено влияние кислорода на процесс разложения растворов перекиси бензоила в циклогексане. Установлено, что кислород не является «спиновым» катализатором изученных реакций, но эффективно их замедляет. Показано, что метод спектроскопии ЯМР может быть применен для анализа механизмов разложения перекиси бензоила и образующихся при этом продуктов.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 620.9:662.63(476)

Получение синтез-газа методом пиролиза в подвижном слое растительного сырья / П. Л. Фалюшин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 52–56.

Работа посвящена получению горючих газов в качестве энергоносителя путем термохимической переработки местных видов топлива, включая отходы растениеводства, древесины. Приводятся сравнительные данные по термоустойчивости органического вещества ржаной соломы, льнокостры, отходов древесины. Представлены результаты пиролиза указанных горючих отходов в условиях стационарного и подвижного слоев, изучен компонентный состав пиролизных газов, оценена их теплота сгорания. Исследовано влияние температуры пиролиза на содержание синтез-газа в составе газовой фазы, которое при пиролизе ржаной соломы при 800°C достигает 90%. После удаления из такого газа CO₂ (водой под давлением) он соответствует требованиям процесса Фишера – Тропша для каталитического синтеза жидких углеводородных топлив. Выход синтез-газа составляет 700–800 нм³/т сырья.

Предложен механизм газообразования при пиролизе льнокостры и ржаной соломы в неподвижном слое.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 665.772

Перспективы использования нефтешламов в составе топливных композиций / А. О. Шрубок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 57–60.

В статье представлен анализ проблемы утилизации нефтешламов и перспективы их использования в составе топливных композиций. Показано, что стабильность получаемых печных и котельных топлив зависит от параметров частиц дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем.

На основании термогравиметрического анализа установлен оптимальный режим процесса подготовки жидкого нефтешлама к дальнейшей его переработке. В качестве компонентов топливной композиции предложено использовать смесь твердого нефтяного отхода и шламовой нефти после термообработки. Для определения устойчивости топливной композиции был использован метод спектрофотометрии. Полученные экспериментальные данные показали, что оптимальное соотношение твердый нефтешлам : жидкий отход составляет 0,2 : 0,4.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 14 назв.

УДК 678.653.1

Получение карбамидофурановых смол для литейного производства / Е. П. Шишаков, М. О. Шевчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 61–65.

Разработан технологический процесс получения карбамидофурановых смол для литейного производства и деревообработки, включающий комбинированный метод получения смол, сначала в слабокислой, а затем в

щелочной среде. Решающее значение на состав смол оказывает величина pH на первой стадии синтеза и мольное соотношение компонентов. Смола лучшего качества получается при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : (1,5–2,0) : (1–2). Величина pH на первой ступени должна составлять 4,5–5,0. Время реакции и температура процесса взаимосвязаны и подбираются экспериментально.

Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

УДК 622.276.344

Сенчук, Н. В. **Ограничение водопритоков в скважины с использованием реагента ОВП-1** / Н. В. Сенчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 66–70.

БелНИПИнефть совместно с ОАО «Завод горного воска» разработан и внедрен новый полимерный реагент «ОВП-1» (ограничитель водопритока первый) на основе химически модифицированных щелочных гидролизатов полиакрилонитрильных волокон. Композиции «ОВП-1» работают по принципу осадкогелеобразования при взаимодействии с катионами поливалентных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) солей пластовых вод, что приводит к формированию в высокопроницаемых обводненных зонах порового пространства пластов тампонажных материалов. «ОВП-1» – селективен, он не реагирует с нефтью, поэтому при закачке его композиций в пласт нефтенасыщенные зоны не блокируются тампонажным осадком и легко включаются в разработку. Высокие технико-эксплуатационные характеристики водоизолирующих композиций «ОВП-1» обуславливают их конкурентоспособность не только на рынке Беларуси, но и других нефтедобывающих стран.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 678.02

Ревяко, М. М. **Моделирование процесса модифицированного двустадийного ротационного формования** / М. М. Ревяко, Е. З. Хрол // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 71–74.

В статье приведены основные принципы и подходы к решению задачи теплопереноса при ротационном формовании. Особое внимание уделено процессу теплопередачи в течение стадии нагревания. В статье представлена рассчитанная зависимость, с помощью которой можно определить время изготовления классическим одностадийным методом ротационного формования изделия с заданной толщиной стенки. Кроме того, представлены альтернативные способы решения подобных задач и результаты решения, полученные за счет использования подобных альтернативных способов. Представлены основные принципы модифицированного двустадийного процесса ротационного формования. Подход, использованный для решения задачи теплопереноса при одностадийном ротационном формовании, применен для случая двустадийного формования. Результаты моделирования процесса модифицированного двустадийного ротационного формования проверены на практике.

Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 678.067.5

Хрол, Ю. Н. **Полимерные композиционные материалы медицинского назначения** / Ю. Н. Хрол, Н. И. Заяц // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 75–79.

В статье дана характеристика материалов, предназначенных для выполнения функций остеозамещения. Рассмотрено строение костной ткани и обоснована необходимость соответствия химических и морфологических свойств имплантационных материалов аутогенной костной ткани. Проведен анализ структуры и типов композиционных материалов, пригодных для использования в целях эндопротезирования. Выявлена группа наиболее приемлемых для протезирования костной ткани полимерных композиционных материалов, которые представляют собой полимерную матрицу, наполненную биоактивными компонентами, наиболее предпочтительными из которых являются стекло и керамика, содержащие фосфаты кальция. Установлена возможность использования в качестве такой биоактивной составляющей стекло системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ с содержанием, мол. %: Na_2O (0–24,5), CaO (24,5–34,0), Al_2O_3 (0–24,5), B_2O_3 (0–7), P_2O_5 (6), SiO_2 (45). Также рассмотрены особенности использования различных видов полимеров в анализируемых полимерных композитах.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 678.7-036.742:678.019.391

Ленартович, Л. А. **Изучение особенностей теплового старения наполненных композиций полиолефинов** / Л. А. Ленартович, Н. Р. Прокопчук, В. В. Яценко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 80–83.

В публикации основное внимание уделено исследованию 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: омиакарб и тальк, которые обладают хорошей совместимостью с полимерами. В статье описана эффективность действия Irganox 1010 и Sandostab P-EPQ в композициях, содержащих различные наполнители.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 10 назв.

УДК 678.742.23

Исследование эксплуатационной эффективности полиэтилена, модифицированного вторичными терпеноидными продуктами / А. Ф. Петрушеня [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 84–87.

В статье рассмотрены основные способы изменения свойств полимерных материалов методами химической и физической модификации. Проведен анализ образцов термопластичной модифицированной пленки, полученной вальцеванием и последующим прессованием. В качестве модификаторов были применены вторичные терпеноидные продукты. Анализ образцов производили по прочностным показателям пленки, а также сравнивали их способность повышать адгезионную прочность исходного полиэтилена к древесине. В качестве древесного материала использовали березовый шпон. На основании полученных результатов была выбрана модифицирующая добавка, проявляющая наилучшие модифицирующие свойства. Была определена оптимальная концентрация выбранной модифицирующей добавки.

Ил. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.675'126

Влияние технологических параметров компаундирования на свойства трудногорючего стеклонаполненного полиамида-6 / М. А. Кляхина, М. М. Ревяко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 88–92.

Статья посвящена проблемам переработки бромсодержащих антипиренов (декабромдифенил-оксида) при получении трудновоспламеняемых стеклонаполненных композиций на основе полиамида-6. Основные проблемы – преждевременное разложение декабромдифенилоксида в экструдере и последующая деструкция полимера – рассмотрены при двустадийном и одностадийном способе получения. Исследовано влияние технологии получения материалов на поведение при горении полимера и его основные физико-механические свойства, а также на распределение армирующих компонентов в полимерной матрице.

Табл. 3. Ил. 7. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.763:536.2

Теплопередача в процессе получения слоистых композиционных материалов / А. Ф. Петрушеня, М. М. Ревяко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 93–98.

В статье рассмотрен вывод основного уравнения теплопроводности, который в дальнейшем используется для вывода математической модели рассматриваемого процесса теплопередачи в слоистом композиционном материале. Рассмотрены некоторые методы численного решения дифференциального уравнения и сделано обоснование использования выбранного метода, для которого приведены основные принципы моделирования. Получено конечное расчетное уравнение, которое использовалось для вычислений на персональном компьютере. Выполнены расчеты времени выдержки для различного количества слоев в композиционном материале. Для сравнения с экспериментальными данными в статье приведены результаты, полученные при помощи хромель-копелевой термопары, предварительно отградуированной в интервале температур получения слоистого композиционного материала. На основании сравнения теоретических и экспериментальных данных сделан вывод о возможности использования данного метода для определения технологического параметра – времени выдержки при получении слоистых композиционных материалов.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.027

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

Исследованы особенности компаундирования смешанных отходов термопластов и волокнистых отходов стеклопластика контактного формования по двустадийной технологии, включающей пластикацию полимерной смеси в червячном экструдере ЧП 32-25 и совмещение расплава с волокнистой фракцией в дисковом экструдере. Логарифм удельных энергозатрат на компаундирование уменьшается пропорционально логарифму производительности. При производительности более 25 кг/ч энергоемкость компаундирования не превышает 1 кВт · ч/кг. Коэффициент консистенции композиций возрастает с увеличением доли стекловолокнистого наполнителя, а параметр расплава уменьшается, причем степень изменения зависит от фракционного состава наполнителя. Механические свойства материалов, полученных из смеси отходов АБС-

полипропилен и АБС-этамид, наполненных волокнистыми отходами, соизмеримы со свойствами матричных полимеров, что позволяет использовать эти компаунды для прессования изделий строительного, коммунального и иного назначения.

Ил. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 678.674 + 677.027.625.16

Прокопчук, Н. Р. **Использование новой стабилизирующей системы для повышения прочности и термостабильности технической полиэфирной нити** / Н. Р. Прокопчук, П. П. Казаков, Ю. М. Можейко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 104–106.

Триэтилфосфоноацетат использован в качестве стабилизатора при производстве полиэтилентерефталата. Эффективность действия стабилизатора оценивалась по таким показателям, как удельная вязкость растворов полимера, цвет гранулята, содержание концевых карбоксильных и гидроксильных групп, энергия активации термоокислительной деструкции. Применение триэтилфосфоноацетата привело к снижению содержания концевых карбоксильных групп и повышению содержания концевых гидроксильных групп, что указывает на меньшую степень деструкции полиэфира, протекающую при синтезе. Увеличение энергии активации термоокислительной деструкции полимера также свидетельствует о повышении устойчивости полиэтилентерефталата к термоокислительной деструкции.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.742.3:678.762.2-139

Любимов, А. Г. **Исследование физико-механических свойств гомополимера пропилена, модифицированного термоэластопластиками** / А. Г. Любимов, А. Ф. Мануленко // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 107–111.

В статье дан анализ строения изотактического полипропилена, описана природа термоэластопластов. Приведены результаты испытаний на определение основных физико-механических свойств материала. Дано объяснение полученных результатов. Особое внимание уделено теоретическому описанию полученной морфологии, которая косвенно подтверждается экспериментальными данными. В результате исследований отобраны модификаторы, оказывающие больший положительный эффект на гомополимер, а также уточнены оптимальные концентрации этих модификаторов в смеси.

Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.743.22

Мануленко, А. Ф. **Некоторые особенности рециклинга и регулирование свойств вторичного поливинилхлорида** / А. Ф. Мануленко, Н. Р. Прокопчук, А. В. Евсей // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 112–114.

Работа посвящена исследованию возможности создания безотходных экологически безопасных технологий производства изделий из вторичного поливинилхлорида. Повышение физико-механических свойств данного материала достигается введением в состав композиций на его основе различных модификаторов. Проведенными исследованиями показано, что введение в состав композиций на основе отходов поливинилхлорида микроячеистого полиуретана позволяет получать композиционные материалы с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 541.64:547.466.3

Крутько, Э. Т. **Модификация полиамида-6 циклоалифатическим кардовым полиимидом** / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, Е. Н. Жданук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 115–118.

Исследован процесс химической модификации полиамида-6 циклоалифатическим кардовым полиимидом, растворимым в ряде органических растворителей и способным к размягчению. Синтез кардового циклоалифатического полиимида осуществляли путем высокотемпературной конденсацией эквимольных количеств диангида бисцикло(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты и диамина анилинфталейна. Обнаружено, что синтезированные привитые сополимеры полиимида и полиамида-6 характеризуются более высокой водо- и термостойкостью.

Библиогр. – 4 назв.

УДК 691.57

Глоба, А. И. **Синтез и исследование пленкообразующих композитов олигомеламиналкидов, модифицированных растворимым гетероциклическим полималеимидаминном** / А. И. Глоба, Э. Т. Крутько // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 119–123.

Осуществлен синтез линейного растворимого в полярных апротонных растворителях полималеимидамина путем взаимодействия бис-малеимида с ароматическим диамином по реакции нуклеофильного полиприсоединения. Изучена возможность получения пленкообразующих меламиноалкидных композитов для

создания покрытий с улучшенными свойствами на основе промышленно производимого лака МЛ-0136 путем его модифицирования имидосодержащим олигомером. Установлено, что введение данного модификатора в меламиналкидный лак позволяет повысить адгезию модифицированных покрытий к металлическим поверхностям, увеличить их твердость на 20–60% и ударную прочность более, чем в полтора раза при уменьшении температуры отверждения со 130 до 100°C.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 667.635.5:667.621.633

Лещинская, И. К. **Изучение комплекса химических реакций, протекающих в ходе пленкообразования эпоксисодержащих меламиналкидных композиций** / И. К. Лещинская, А. Л. Шутова, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 124–129.

Характер и глубина протекания химических реакций при отверждении карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений в комбинации с меламиноформальдегидными олигомерами определяет свойства формирующихся покрытий. В работе рассмотрен комплекс реакций, протекающих при отверждении эпоксисодержащих меламиналкидных композиций и влияние на ход процесса строения алкидного олигомера и состава используемого полуфабрикатного алкидного лака.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 667.613

Оносова, Л. А. **Исследование процессов пленкообразования и свойств покрытий на основе уралкидных олигомеров** / Л. А. Оносова, О. В. Куис // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 130–134.

В статье исследованы процессы пленкообразования и свойства уралкидных покрытий, полученных с использованием уралкидных олигомеров различного строения. Уралкидные олигомеры представляют собой гидроксилсодержащий сложный олигоэфир, модифицированный диизоцианатами (2,4-толуилنديизоцианат, изомерная смесь 2,4- и 2,6-толуилنديизоцианатов в соотношении 80 : 20 и гексаметилендиизоцианат). На основании измерений поверхностной твердости и объемной микротвердости покрытий показано, что процесс отверждения уралкидных олигомеров протекает неравномерно по объему пленки и зависит от ее толщины. Спектроскопическими методами была определена остаточная ненасыщенность полимерной пленки. Эти данные подтвердили механизм послойного развития процесса формирования покрытий и показали, что значительная часть двойных связей жирнокислотных остатков растительных масел остается неизрасходованной.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 667.633.263.3

Николайчик, А. В. **Выбор способа введения углеродных нанодобавок в непигментированные лакокрасочные материалы** / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, О. И. Овчинников // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 135–138.

Данное исследование посвящено вопросам разработки способов введения углеродных нанотрубок в лаковые лакокрасочные материалы промышленного производства и выбора оптимального способа. Для обеспечения дисперсности и равномерного распределения наночастиц в лакокрасочных материалах использовали обработку поверхности нанотрубок в сочетании с применением современной диспергирующей ультразвуковой техники.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. – 1 назв.

УДК 667.633.263.3

Новые грунтовочные лакокрасочные материалы, содержащие углеродные нанотрубки / А. В. Николайчик [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 139–142.

Данное исследование направлено на расширение ассортимента грунтовочных лакокрасочных материалов с улучшенными технологическими свойствами для создания грунтов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Цель работы достигалась путем модификации алкидных грунтовок промышленного производства синтетической добавкой – углеродными нанотрубками марки «Суспензия». Подобраны оптимальные концентрации модификатора и установлена зависимость технологических и технических характеристик материалов и грунтов от содержания модификатора и способа его введения в грунтовки.

Табл. 5. Библиогр. – 1 назв.

УДК 667.621.633:667.629.32

Шутова, А. Л. **Влияние первичных сиккативов на процессы формирования покрытий при отверждении алкидно-стирольного олигомера** / А. Л. Шутова, И. К. Лещинская, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 143–148.

Статья посвящена установлению специфики поведения первичных сиккативов при отверждении алкидно-стирольного олигомера. В качестве первичных сиккативов использованы наиболее распространенные моно-металльные сиккативы на основе 2-этилгексанкарбоновой кислоты: октоат кобальта, марганца и свинца. Влияние первичных сиккативов на процессы формирования покрытий изучено по степени отверждения, которую в свою очередь оценивали по изменению относительной твердости и йодного числа, а также по содержанию гель-фракции в непигментированных пленках. Проведена оценка плотности химических узлов сформированной трехмерной сетки по изотермам сорбции азота непигментированных пленок. В результате проведенных исследований осуществлен выбор наиболее каталитически активного первичного сиккатива, который соответствует необходимым требованиям.

Табл. 2. Ил. 8. Библиогр. – 7 назв.

УДК 667.633.2

Новые пленкообразующие композиты на основе эпоксидиановой смолы / Э. Т. Крутько [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 149–154.

Исследована возможность применения растворов олигоамидокислот в качестве модификаторов промышленно производимых эпоксидиановых смол. Определены эксплуатационные характеристики полученных покрытий. Показано улучшение физико-механических показателей полученного композита. Изучено влияние содержания влаги в материале на скорость деструкции олигоамидокислот. Получено оптимальное содержание модификатора в композите, обеспечивающее наиболее приемлемое качество получаемых покрытий.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 667.621.6

Крутько, Э. Т. **Меламиналкидные пленкообразующие композиты с улучшенными эксплуатационными свойствами** / Э. Т. Крутько, Е. Н. Жданук // Труды БГТУ, Сер. VI, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 155–157.

Установлены закономерности влияния содержания ультрадисперсного наполнителя на ударную и адгезионную прочность изученных пленкообразующих композитов на основе меламиналкидных олигомеров. Определены оптимальные концентрации модификатора, при которых достигается максимальная прочность при ударе (более 100 см) и адгезионная прочность (0 баллов) покрытий к стали. Наибольший положительный эффект достигается при содержании УНМ в композиции лакокрасочного состава 0,5 мас. %, а в композиции эмали – 0,25 мас. % от массы сухого остатка пленкообразующего вещества. Защитные свойства оценивали по влагостойкости и солестойкости, а также стойкости к действию бензина. Установлено, что модифицированные покрытия более стойки к действию воды (480 ч) и солевого тумана (1200 ч).

Табл. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 547.914.2:539.612:621.793:620.179.4

Исследование влияния солей малеинизированной канифоли на физико-механические показатели резин / К. П. Колногоров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 158–161.

В статье приведены результаты исследований влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка, полученных на основе малеинизированной канифоли, на физико-механические показатели резин, а также результаты испытаний этих модифицирующих добавок в качестве промоторов адгезии. Установлено, что физико-механические показатели резин – относительное удлинение при разрыве и условная прочность при растяжении – увеличиваются при введении всех исследуемых модифицирующих добавок, за исключением амидосоли Ni в дозировке 2 мас. ч. Увеличение дозировки модифицирующих добавок приводит к незначительному уменьшению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении у вулканизатов.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 547.914.2:539.214:678.4.046/048

Влияние модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластозластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей / К. П. Колногоров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 162–164.

В статье приведены результаты исследований влияния модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластозластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей. Установлено, что вязкость резиновых смесей, в которые вводились исследуемые добавки, выше по сравнению с вязкостью резиновой смеси, в которую вводился производственный нафтенат кобальта.

Увеличение дозировки всех исследуемых модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли ведет к уменьшению оптимального времени вулканизации. Увеличение дозировки вводимых модифицирующих добавок практически не влияет на скорость вулканизации резиновых смесей.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 5 назв.

УДК 678.4.026

Усс, Е. П. **Исследование структуры резин, модифицированных в жидкой среде** / Е. П. Усс, А. В. Касперович, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 165–169.

Определяющее влияние на ресурс работы уплотнителей оказывают технические характеристики резины. Модифицирование существующих каучуков и резин является одним из наиболее доступных способов улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств эластомерных композиций, поскольку позволяет получать резины с заданными свойствами без существенного изменения технологии их производства. Предложен вариант модифицирования резиновых уплотнителей в жидком полиоксиэтиленгликоле. Статья посвящена исследованию структуры и свойств вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков с серной и полужесткой вулканизующими системами. Результаты исследований показали, что модифицирование в жидкой среде позволяет получать резины с увеличенной плотностью поперечных сшивок, что обеспечивает улучшение ряда эксплуатационных показателей эластомерных композиций. Установлено, что наилучший комплекс свойств достигается при термостатировании в среде полиэтиленгликоля резин на основе БНКС-18 и БНКС-40 при температуре 140°C в течение 60 и 75 мин соответственно.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.4.019.3

Технологические аспекты повышения адгезионных свойств эластомерных композиций с полиэфирным кордом / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 170–173.

Проведено исследование возможности применения комбинации модификаторов, состоящей из гексаметоксиметилмеламиновой смолы (ГМММ) и малеида Ф, в рецептуре каркасной резиновой смеси с целью повышения адгезионных свойств в системе «резина – полиэфирный корд». В результате исследований выявлено, что введение ГМММ в эластомерную композицию позволяет повысить стойкость вулканизатов к тепловому старению.

Анализ данных прочности связи резины с кордом показал, что увеличение содержания ГМММ в эластомерной композиции не обеспечивает образования достаточно прочных связей на границе раздела адгезив – резина. В то же время исследования прочности связи резины с кордом, полученные при различных температурах, показали, что наилучший комплекс адгезионных свойств обеспечивает комбинация малеид Ф - ГМММ в соотношении 1,5 : 0,5 мас. ч.

Табл. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 678.01:539.37

Исследование влияния режимов испытания на физико-механические показатели резин / В. В. Мозгалева [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 174–176.

Используемые в настоящее время методики испытаний резин различных элементов конструкции шин не отражают их реального поведения при эксплуатации на автомобилях и поэтому являются неинформативными. На основании анализа литературных данных и проведенных предварительных испытаний резин различных конструктивных элементов шин следует, что используемые в настоящее время методики испытаний резин различных элементов конструкции шин не отражают их реального поведения при эксплуатации на автомобилях и зачастую являются неинформативными. Предлагаемая научная идея основана на необходимости учета реальных деформаций и температур, возникающих в процессе эксплуатации. Использование новейшего оборудования и научно обоснованных режимов воздействия позволит наиболее точно оценивать и прогнозировать поведение резин в условиях, приближенных к реальным.

Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 678.4.046.3

Влияние структуры углеродного наноматериала на технические свойства резин / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 177–181.

Исследовано влияние структуры модифицированного углеродного наноматериала, разделенного на фракции в процессе ультразвуковой обработки, на свойства эластомерных композиций. Установлено, что введение углеродного наноматериала различной структуры в резиновые смеси на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3 + СКД оказывает влияние на технические свойства вулканизатов. В результате

определения прочностных свойств вулканизатов выявлено, что введение исследуемых нанодобавок приводит к незначительному уменьшению физико-механических показателей резин, в то же время исследования теплоустойчивости и усталостной выносливости резин показали, что введение углеродных наноматериалов различной структуры в определенной дозировке позволяет получать вулканизаты с высоким сопротивлением воздействию температуры и многократным циклическим деформациям.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.049

Модифицирующее влияние полибутена на свойства каучуков специального назначения / Р. М. Долинская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 182–184.

Целью работы является изучение возможности модификации каучуков высшими полиолефинами – полибутенами – и исследование влияния полибутена-1 на свойства эластомерных композиций на основе СКЭПТ. В работе проведены исследования образцов резиновых смесей на основе СКЭПТ. Выявлено влияние полибутена-1 на свойства резин и резиновых смесей. С увеличением содержания полибутиенов улучшаются вулканизационные свойства резин на основе СКЭПТ, увеличивается вязкость резиновых смесей, твердость по Шору А и по ИСО, улучшается стойкость к набуханию в тормозных жидкостях и относительное остаточное удлинение.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 1 назв.

УДК 678.065

Сравнительная характеристика акрилатных и нитрильных эластомеров / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская, Т. Д. Свидерская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 185–187.

В работе приведен анализ литературных данных и собственных исследований о влиянии различных факторов на развитие производства и конкурентоспособность тепло- и маслостойких эластомеров. Показано, что наиболее сбалансированным по совокупности свойств являются АК и ГБНК, которые превосходят БНК по диапазону температур эксплуатации, озоностойкости, топливостойкости, а акрилатные каучуки и по эластичности.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.2.024.73

Влияние алюмокальцийсульфатных соединений на свойства целлюлозосодержащих композиционных материалов / А. А. Драпеза [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 188–192.

На сегодняшний день существует большое количество бумаг, которые выпускаются с применением в композиции минеральных соединений. Традиционными наполнителями являются мел, каолин и бланфикс. Однако каждый из них обладает преимуществами и недостатками. Поэтому научный и практический интерес представляет разработка новых наполнителей.

Целью данной работы является исследование влияния алюмокальцийсульфатных соединений на зольность, разрывную длину, сопротивление разрыву, удлинение образцов бумаги и картона.

Табл. 2. Ил. 9. Библиогр. – 12 назв.

УДК 676.262.014

Влияние композиционного состава меловальной пасты на свойства мелованной бумаги / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная, Ю. В. Кот // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 193–196.

Статья посвящена изучению влияния композиционного состава меловальной пасты на свойства мелованной бумаги. Проведенные исследования показали, что свойства бумаги с покрытием в значительной степени определяются композиционным составом меловальной пасты. Установлено, что применение в композиции эфира модифицированного картофельного крахмала в сочетании с NaКМЦ позволяет направленно регулировать свойства меловальной пасты и мелованной бумаги. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что предпочтительными свойствами характеризуется бумага с покрытием, в состав которого входят NaКМЦ в сочетании с крахмалом в количестве 0,4; 4,0 мас. ч. соответственно при содержании латекса 10 мас. ч. и диспергатора в количестве 0,2 мас. ч.

Табл. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 676.024.7

Обеспечение гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах при изготовлении бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 197–201.

Изучено влияние электролита (раствора $Al_2(SO_4)_3$ с заданным значением pH) на потенциал течения гидродисперсии минерального наполнителя (каолина). Установлено, что максимальная перезарядка частиц

каолина достигается при содержании электролита в дисперсной системе 5,2 мас. % от наполнителя, а присутствие гидродисперсии канифоли, модифицированной моноэтилцеллозольмалеинатом, (ТМ) смещает максимум потенциала течения в сторону повышенного содержания электролита в дисперсной системе до 8,3 мас. % от наполнителя. В лабораторных условиях обеспечено наполнение образцов бумаги в условиях гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах, что повысило удержание наполнителя на 15–20% при сохранении прочности и гидрофобности по сравнению с наполнением образцов бумаги в условиях гомокоагуляции. Кроме того, обеспечение гетероадагуляции способствует равномерному распределению частиц наполнителя на поверхности целлюлозных волокон.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.2.024.74.044.017:547.458.61

Влияние степени деструкции крахмала на показатели качества бумаги / В. В. Горжанов [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 202–206.

Исследовано влияние степени деструкции модифицированного крахмала при его использовании в качестве состава для поверхностной проклейки на свойства бумаги. Получение крахмала с различной степенью деструкции осуществлялось при помощи ферментных препаратов. Показано, что в зависимости от молекулярной массы полисахаридов крахмала изменяется как количество нанесенного связующего, так и характер его распределения в z-направлении бумаги. Изменяя в процессе модифицирования крахмала степень его деструкции, можно управлять свойствами бумаги. Показано, что свойства поверхности бумаги зависят в основном от характера распределения связующего, а механические свойства – от количества нанесенного связующего и молекулярной массы крахмала.

Ил. 6. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.222:676.024.741.04

Особенности использования катионного крахмала в композиции газетной бумаги / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 207–210.

Исследовано влияние вида и расхода катионного крахмала на время обезвоживания бумажной массы и физико-механические показатели газетной бумаги. В экспериментальных исследованиях использованы следующие виды катионных крахмалов: крахмал со среднемассовой молекулярной массой $0,620 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,035 (марки «Hi-Cat C 323 A»), крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,035 (марки «Amylofax PW») и крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047 (марки «Amylofax HS»).

Установлено, что применение катионных крахмалов привело к повышению скорости обезвоживания бумажной массы при изготовлении газетной бумаги в среднем на 40% и повышению прочности газетной бумаги на 15% по сравнению с используемым видом катионного крахмала при существующем порядке его применения.

На основании комплекса проведенных исследований для опытно-промышленной апробации в технологии газетной бумаги рекомендуется: катионный крахмал с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047; введение катионного крахмала в бумажную массу после дозирования в нее коагулянта.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.2.024.74.044:547.458.61

Исследование свойств составов для поверхностной проклейки бумаги / В. В. Горжанов [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 211–215.

Работа посвящена исследованию свойств составов для поверхностной проклейки, содержащих сшивающего агента полиаминполиамидную смолу, модифицированную эпихлоргидрином. Установлено, что происходит интенсивное взаимодействие смолы и поливинилового спирта, что позволяет использовать указанный состав для поверхностной проклейки в технологии бумаги для печати. При этом сшивающее действие минимально при температурах нанесения состава от 40 до 60°C и в этом интервале температур не оказывает существенного влияния на его вязкость. Основное взаимодействие происходит в процессе сушки бумаги при температуре 100°C и выше, в результате чего образуются простые эфирные связи, улучшающие свойства поверхности бумаги в среднем на 25% и повышающие ее механическую прочность до 15%.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

УДК 676.222:676.024.73

Использование наполнителей в технологии газетной бумаги / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 216–219.

Исследовано влияние вида и расхода наполнителя на степень их удержания в газетной бумаге, ее оптические и физико-механические показатели. В экспериментальных исследованиях использованы два вида наиболее широко распространенных наполнителей – каолин и мел.

Установлено, что степень удержания мела и каолина в композиции газетной бумаги составляет в среднем 60–65%. Применение наполнителей с расходом до 15% от а. с. в. привело к повышению белизны бумаги с 54 до 58–60%. Использование мела и катионного крахмала, вводимого в бумажную массу после коагулянта, позволило повысить белизну газетной бумаги на 4% и заменить до 8% волокна без ухудшения ее механической прочности.

На основании результатов проведенных исследований для опытно-промышленной апробации в технологии газетной бумаги рекомендуется проводить наполнение бумажной массы в нейтральной среде карбонатным наполнителем в виде мела (расход до 15% от а. с. в.) и в качестве вспомогательной добавки использовать катионный крахмал (расход 0,75% от а. с. в.) с молекулярной массой $1,090 \cdot 10^6$ г/моль и степенью замещения 0,047, дозируя его в бумажную массу после введения полиоксихлорида алюминия (расход 0,5% от а. с. в.).

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.15.014:676.2.017.4

Влияние композиционного состава бумаги на ее долговечность / А. О. Новиков [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 220–223.

Проведены исследования по использованию хлопковой целлюлозы в композиции бумаги, рассчитанной на длительный срок пользования, по результатам которых проведена промышленная выработка бумаги, содержащей в композиции хлопковую целлюлозу. Произведена оценка физико-механических показателей качества бумаги, ее устойчивости к старению. Установлено, что при старении в наибольшей степени снижается прочность на излом при многократных перегибах. При этом потеря механической прочности не превышает 20%, что характеризует полученные образцы бумаги как долговечные, причем устойчивость опытной бумаги к старению существенно выше, чем выработанной из традиционных волокнистых полуфабрикатов.

Табл. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 676.18; 676.189

Дубоделова, Е. В. Проявление особенностей свойств древесины осины при получении древесной массы / Е. В. Дубоделова, Т. А. Снопкова, П. И. Письменский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 224–227.

Представлены результаты исследований особенностей древесины осины как сырья для получения древесной массы. Древесина этой породы имеет светлую окраску. Она отличается мягкостью и низкой плотностью по сравнению с другими лиственными породами, что позволит затрачивать меньшее количество энергетических ресурсов при размоле и получении готового волокнистого продукта. Древесная масса, полученная из древесины осины, не позволяет обеспечить стабильно высоких показателей прочности готовой продукции, что сдерживает ее широкое промышленное применение. Эксперимент показал, что свойства древесной массы можно целенаправленно изменять посредством обработки щепы уксусной кислотой и сульфитом натрия реагентами на стадии пропаривания.

Табл. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 676.16.021.363

Темрук, В. И. Технология совместного размола сульфатной хвойной и сульфатной лиственной целлюлоз / В. И. Темрук, Т. В. Соловьева, А. Н. Кашин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 228–232.

В статье кратко описана технология размола целлюлозы при переменной частоте вращения ротора размалывающего оборудования (Variable rotation frequency of rotor of pulping machinery). Предложено использовать термин «размол по технологии VRFRPM». В начале статьи кратко описаны теоретические положения, касающиеся особенностей процесса размола целлюлозы при переменной частоте вращения ротора дисковой мельницы. Далее описан ход лабораторных исследований размола по технологии VRFRPM. Приведены данные о изменении параметров бумажной массы, фракционном составе, затратах электроэнергии, полученные при различной частоте вращения. Затем описаны опытно-промышленные испытания технологии размола VRFRPM на бумагоделательной машине № 2 ПУП «Бумажная фабрика» Гознака при производстве бумаги со светлым водяным знаком, приведены их результаты. Показаны преимущества данной технологии в сравнении с традиционным способом размола.

Табл. 6. Библиогр. – 4 назв.

УДК [674.816.3:547.458.61]:502.17

Влияние крахмалсодержащих продуктов на экологическую безопасность древесностружечных плит / Е. В. Дубоделова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 233–236.

В данной статье представлены результаты исследований влияния крахмала и крахмалсодержащих продуктов и различных катализаторов отверждения на экологическую безопасность и физико-механические

показатели древесностружечных плит. Для объяснения полученных результатов проведено рентгенофазовое исследование композиций связующего, состоящего из карбамидо-формальдегидной смолы и крахмальных клейстеров низкой вязкости (14 с по ВЗ-4). Установлено, что замена 15% карбамидо-формальдегидных олигомеров на крахмалсодержащие продукты снижает выделение свободного формальдегида из плит, сохраняя их прочностные показатели на уровне требований действующих межгосударственных стандартов. Результаты лабораторных исследований прошли опытно-промышленную проверку в условиях цеха ДСП ОАО «Витебскдрев» в 2009 г. и могут представить интерес для производителей древесностружечных плит Республики Беларусь.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 676.2.012.2.088

Влияние бинарных систем вспомогательных химических веществ на содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде / А. В. Костюкевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 237–243.

Применение бинарных систем вспомогательных химических веществ позволяет снизить содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде, образующихся в процессе изготовления бумаги и картона. Содержание взвешенных веществ в подсеточной воде существенно снижается после введения в волокнистую суспензию, полученную из целлюлозы сульфитной и сульфатной хвойной, бинарных систем на основе полиоксихлорида алюминия и анионных полиакриламидов, действующих по изученному механизму «мозаика – мостик». Применение бинарных систем вспомогательных химических веществ, действующих по механизму «мостик – мозаика», приводит к снижению содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех рассмотренных волокнистых полуфабрикатов.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 14 назв.

УДК 662.62.017

Сравнительный анализ методов испытаний качественных характеристик твердых биотоплив / А. Ф. Буглак [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 244–247.

В данной статье представлен сравнительный анализ методов испытаний качественных характеристик (влажности, зольности, теплоты сгорания и насыпной плотности) твердых биотоплив, выпускаемых и используемых в РБ. Обоснована необходимость разработки методик выполнения измерений, адаптированных к европейским стандартам. Установлено, что влажность твердого биотоплива необходимо определять в соответствии с EN 14774, теплоту сгорания – EN 14918, насыпную плотность – EN 15103.

Табл. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 543.3:544.35

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

Данная статья посвящена рассмотрению вопросов, связанных с изучением факторов, которые прямо или косвенно влияют на величину активности воды. В работе приводятся физические основы понятия «активность воды», даны расчетные формулы. Также описаны процессы, происходящие в пористых наполнителях, получено выражение, отражающее влияние на активность воды формы и размера капилляров в пищевых продуктах, показан способ расчета активности воды на основании измерения поверхностного натяжения. Проведены исследования по изучению влияния на величину активности воды таких факторов, как температура окружающей среды и вид пористого наполнителя.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 637.07:543.555

Буцкий, В. В. Разработка методов и алгоритмов контроля качества пищевой продукции при помощи кондуктометрии / В. В. Буцкий, С. С. Ветохин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 252–256.

Данная статья посвящена рассмотрению возможности расширения области применения прямой кондуктометрии при контроле качества пищевой продукции на примере молочной промышленности. В статье кратко рассмотрены теоретические основы электропроводности гетерогенных систем, поскольку многие пищевые продукты представляют собой именно такие системы. Проанализированы факторы, которые влияют на значение удельной электропроводности молока и молочных продуктов. Также в статье приведены экспериментальные данные по анализу влияния на удельную электропроводность стадии технологической обработки и поставщика. Предложен вариант контроля качества молока путем контроля удельной электропроводности и составления эталонных графиков.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 664.8:543.613.2

Егорова, З. Е. **Исследование активности воды в продуктах растительного происхождения** / З. Е. Егорова, А. Н. Никитенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 257–261.

Исследование посвящено изучению активности воды в продукции растительного происхождения. Показано, что активность воды яблок белорусской зоны произрастания составляла 0,882–0,965 и в определенной степени зависела от их сроков хранения, величина активности воды яблочных чипсов стандартной влажности (6,5–8,5%) колебалась в пределах от 0,197 до 0,405 в зависимости от сорта исходного сырья, активность воды пюреобразного полуфабриката моркови по сравнению с исходным сырьем увеличилась на 6,1% и равнялась 0,98, что свидетельствует о высокой вероятности развития патогенных микроорганизмов в таких продуктах при условии нарушения санитарно-гигиенического состояния производства и режимов термической обработки овощных консервов, величина активности воды пюреобразных мясорастительных консервов для детского питания равнялась 0,955–0,987 и зависела от наличия в составе продукта крахмалсодержащих компонентов растительного происхождения. Подтверждена целесообразность контроля показателя активности воды в растительных продуктах для оценки их качества и безопасности.

Табл. 3. Ил. 5. Библиогр. – 22 назв.

УДК 631.547.1:581.19:633.521

Оценка содержания фитина и неорганического фосфата в семенах сортов льна масличного / Н. В. Анисимова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 262–265.

Пищевая и нутрицевтическая ценность льна масличного определяется присутствием в составе его семян различных биологически активных компонентов, к числу которых относится фитин. Целью работы является анализ содержания фитина и неорганического фосфата (Pi) в семенах коллекции сортов льна масличного. Выявлена генотипическая изменчивость по изученным показателям. Уровень фитина в льняной муке положительно коррелирует с содержанием Fe, Mn и Zn в озоленном остатке семян и отрицательно с ненасыщенными жирными кислотами. Связи между содержанием фитина и важнейшими показателями продуктивности не обнаружено. Выделены образцы с высоким и более низким содержанием фитина, рекомендованные для различных направлений хозяйственного и селекционного использования.

Табл. 3. Библиогр. – 13 назв.

УДК 631.547:581.19:633.521

Генетический контроль биосинтеза целлюлозы при формировании микрофибрилл у льна-долгунца / Д. В. Галиновский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 266–268.

В работе идентифицированы гены целлюлозосинтаз, которые связаны с формированием волокна в стеблях льна-долгунца. Для идентификации на кДНК матрице, которую синтезировали с использованием общей РНК, выделенной из стеблей льна-долгунца, амплифицировали фрагменты HVRII-области целлюлозосинтаз. Полученные фрагменты сравнивали с *CesA*-генами *Arabidopsis thaliana*. В результате были идентифицированы три гена целлюлозосинтаз – *LusCesA4*, *LusCesA7* и *LusCesA9*. Полученные данные позволяют констатировать наличие экспрессии целлюлозосинтаз класса *CesA4*, *CesA7* и *CesA9* в стебле льна-долгунца на стадии быстрого роста. В работе также предложена методика идентификации HVRII-области целлюлозосинтаз четвертого класса посредством рестрикционного анализа.

Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 631.547:581.19:633.521

Исследование селекционной ценности сортообразцов льна культурного (*Linum usitatissimum* L.) с использованием компьютерной морфометрии / С. В. Кубрак [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 269–273.

Исследованы метрические характеристики элементарных волокон 17 сортообразцов льна культурного. Компьютерный анализ изображений, полученных при электронной микроскопии образцов волокна, эффективен для идентификации количественных морфологических различий, а также удобен для сравнительного анализа и скрининга уникальных генотипов. На основе анатомо-морфологических показателей стебля и волокна из анализируемой коллекции выделены сортообразцы льна культурного, обладающие высокими хозяйственно-ценными признаками, которые станут основой для создания новых сортов льна-долгунца.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 633.854.54:631.524.84

Биосинтез α -линоленовой кислоты в семенах льна масличного: генетический и физиолого-биохимический аспекты / С. И. Вакула [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 274–279.

Проведен молекулярно-генетический и биохимический анализ уровня АЛК в семенах льна. Получены гибриды F₁, сочетающие гены высоко- и низколиноленовых родителей. Проанализирована средовая

изменчивость биохимического состава семян льна. Экспрессия генов митохондриальных *Fad3/ω3* десатураз льна определяется как генетическими мутациями, инактивирующими фермент, так и влиянием средовых факторов – благоприятные (низкотемпературные) условия выращивания способствуют накоплению более высоких уровней АЛК.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 33 назв.

УДК 577.152.18

Влияние тиолов на пероксидазную реакцию окисления *o*-дианизидина / Е. А. Флюрик [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 280–282.

Статья посвящена изучению кинетики реакции пероксидазного окисления *o*-дианизидина перекисью водорода в присутствии тиолов (β -меркаптоэтанол и дитиозеритритол). Приведены результаты кинетических исследований. Установлено, что реакция пероксидазного окисления *o*-дианизидина ингибируется на 50% при концентрациях ингибиторов 250,0 мкМ (β -меркаптоэтанол) и 7,0 мкМ (дитиозеритритол). Установлен сложный характер ингибирования реакции пероксидазного окисления *o*-дианизидина тиолами разного строения.

Ил. 4. Библиогр. – 12 назв.

УДК 578.81

Использование разработанных праймеров для детекции фагов группы P034 / А. П. Райский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 283–286.

В работе представлены результаты подбора праймеров для бактериофагов лактококков группы P034. На основании анализа секвенированных последовательностей генома фага ВМ ВV-37 подобрана структура четырех наборов олигонуклеотидных праймеров, обеспечивающих амплификацию характерных для ДНК фагов группы P034 фрагментов. ПЦР-анализ коллекционных фагов группы P034 с разработанными наборами праймеров показал пригодность одной из пар, которая обеспечивает получение ампликонов размером 392 пар нуклеотидов. Продукты амплификации уникальных последовательностей фага ВМ ВV-37 и родственных ему изолятов отличаются размерами от аналогичных продуктов, образующихся при ПЦР-детекции представителей групп с2, 936 и P335. Праймеры были использованы для обнаружения фагов в составе сырого молока и молочных продуктах.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 577.151+577.152.18

Флюрик, Е. А. Определение условий культивирования гриба *Trichoderma viride* Ф-84 – продуцента внеклеточной тиолоксидазы / Е. А. Флюрик, В. Н. Леонтьев, В. В. Кононович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 287–289.

Статья посвящена изучению влияния физико-химических факторов среды – концентрации индуктора, температуры, уровня аэрации и времени культивирования мицелиального гриба *T. viride* Ф-84 на продукцию внеклеточной тиолоксидазы в лабораторных условиях.

Оптимальные условия культивирования мицелиального гриба определяли с использованием метода Рехтшафнера при $n \geq 4$, представляющего собой разновидность несимметричных насыщенных планов.

Ил. 2. Библиогр. – 10 назв.

УДК 579.6.083.1.088.1:615.28

Шевеленко, С. В. Сопоставительный анализ метаболической активности участвующих в биообращении аэробных и анаэробных бактерий под действием биоцидов / С. В. Шевеленко, А. А. Кучко, Н. А. Белясова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 290–293.

В данной работе рассмотрена достаточно актуальная для современного мира проблема биообращения, ее причины и способы решения. Один из наиболее распространенных подходов для решения поставленной проблемы – это введение в состав материалов объектов, подверженных разрушающему действию микроорганизмов, – биоцидных добавок. Исследование антибактериальных свойств таких полимерных материалов осуществляли, используя разработанные в нашей лаборатории количественные методы, основанные на метаболических особенностях аэробных и анаэробных микроорганизмов, а также стандартизированные качественный и количественный методы. В качестве тест-культур взяли облигатно анаэробные сульфатредуцирующие бактерии, которые осуществляют единственный способ запасаения энергии – сульфатное дыхание, и облигатно аэробные бактерии *Pseudomonas fluorescens*. Экспериментальные данные позволили сделать вывод, что применение количественных методов дает более объективную оценку бактериостойкости биозащищенных материалов, чем качественных. Кроме того, в ряде случаев целесообразно использование именно количественных методов, основанных на метаболической активности микроорганизмов. Также на основании корреляции результатов двух разработанных метаболических методов было сделано предположение о сходной чувствительности к биоцидам аэробных и анаэробных бактерий.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 661.722:658.567.1

Кузнецов, И. Н. **Анализ мирового опыта в технологии переработки послеспиртовой барды** / И. Н. Кузнецов, Н. С. Ручай // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 294–301.

Систематизирована современная информация о методах переработки отхода производства этанола – послеспиртовой барды, применяющихся в мировой практике или рекомендуемых для использования. Произведен сравнительный технико-экономический анализ существующих технологий, обоснована экономически рациональная схема переработки послеспиртовой барды.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 12 назв.

УДК 628.356.39

Влияние параметров функционирования аэротенков на протекание нитри-, денитрификации и биологической дефосфотации / Р. М. Маркевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 302–305.

В настоящей статье представлены результаты исследования работы аэротенка с чередующимися аноксидными и аэробными зонами Минской очистной станции по показателям аммонийного и нитратного азота и общего фосфора. Установлена интенсивность процессов обмена азота и извлечения фосфора по зонам аэротенка. Проанализированы биохимические процессы удаления соединений азота и фосфора из сточной воды до и после реализации рекомендованных технологических мероприятий для улучшения удаления биогенных элементов. Определены стабильно достигаемые остаточные концентрации азот- и фосфорсодержащих соединений.

Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 667.64:620.193.82

Сабадаха, Е. Н. Влияние метаболитов грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий / Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, И. А. Гончарова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 306–309.

В работе изучено влияние метаболитов плесневых грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий и пленкообразователей, имеющих одинаковую оценку степени грибоустойчивости. Установлено, что при воздействии на лакокрасочные покрытия плесневых грибов сначала происходит структурирование, а затем деструкция пленкообразующих, что приводит к снижению физико-механических характеристик покрытия. Среди исследуемых связующих акриловый пленкообразователь оказался наиболее стойким к воздействию плесневых грибов.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 006.91-048.26:579.66.083.1.088.1:620.193.8

Антоновская, Л. И. Оценка и контроль точности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой по определению 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. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 310–313.

В рамках нового адсорбционно-титрометрического метода оценки устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям разработана методика выполнения измерений (МВИ). В соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 МВИ содержит все необходимые разделы, включая информацию о точности измерений: среднее квадратическое отклонение (СКО) повторяемости и промежуточной прецизионности, лабораторное смещение и неопределенность измерений. Повторяемость и промежуточную прецизионность оценивали для двух показателей: концентрации молочной кислоты, определяемой в процессе измерений, и расчетного показателя степени устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям (DS). Лабораторное смещение метода определяли только для концентрации молочной кислоты с использованием метода добавок. Кроме того, в разработанной МВИ предусмотрена процедура контроля точности результатов измерений. МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям» прошла подтверждение пригодности в Белорусском государственном институте метрологии (свидетельство об аттестации № 543/2009).

Табл. 6. Библиогр. – 2 назв.

УДК 536.6:612.51:582.43

Игнатенко, А. В. Биокалориметрический анализ влияния биоцидных веществ на семена растений / А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 314–317.

Статья посвящена проблеме безопасности биоцидных веществ и методов ее анализа. Цель исследования – разработка биокалориметрического метода оценки фитотоксичности веществ на семенах растений. В работе

изучено влияние современных биоцидных препаратов на тепловыделение, прорастание и морфологические свойства семян ржи и кресс-салата. Проведенное исследование показало, что биокалориметрия является простым, удобным и информативным методом анализа, позволяющим в течение часа оценить фитотоксичность химических веществ.

Табл 1. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 504.5:661.16

Игнатенко, А. В. **Подходы и методы оценки безопасности химических веществ и окружающей среды** / А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 318–321.

В статье рассмотрены подходы к оценке биогенной безопасности химических веществ. Указано на необходимость разработки скрининговых экспресс-методов оценки безопасности биоцидных препаратов. Предложен биолюминесцентный экспресс-метод оценки токсичности биоцидных веществ на тест-культурах микроорганизмов, результаты которого хорошо согласуются с данными диффузионного метода анализа. Длительность оценки токсичности биоцидов биолюминесцентным методом – 2 мин, что на три порядка меньше, чем для диффузионного метода. Биолюминесцентный метод может быть рекомендован в качестве скринингового для экспресс-оценки биологической активности и безопасности веществ для окружающей среды.

Табл 2. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ.....

3

Михаленок С. Г., Лойко М. А., Безбородов В. С. Синтез алкиларилциклогексенонов и пара-терфенилов на их основе

3

Флейшер В. Л. Жидкофазное окисление лимонена кислородом воздуха

8

Антоневич И. П., Нестерова С. В., Каток Я. М. Взаимодействие (4-метоксифенил)((2-нитрометил)-циклопентен-1-ил)метанона с терминальными алкинами

12

Антоневич И. П., Нестерова С. В., Каток Я. М. Восстановительное расщепление 5-бром-6-гидроксициклопентаноизоксазолинов

17

Флейшер В. Л., Лавринович И. Л. Влияние солей редкоземельных металлов на стереоселективность восстановления вербенонна

23

Владыкина Д. С., Ламоткин С. А., Саморядов А. В. Хроматографический анализ состава эфирных масел ели в условиях техногенного загрязнения г. Минска

26

Волкович А. Н., Ламоткин С. А., Глоба И. И. Состав жирных кислот семян рапса, сои, люпина

31

Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., Леонтьев В. Н., Шутова А. Г., Кулинчик А. И. Компонентный состав эфирного масла *Salvia officinalis* L. из растительного сырья Республики Беларусь

34

Сумцова Е. И., Ламоткин С. А., Жарина О. В. Хроматографический анализ липидов семян хвойных

39

Бондаренко Ж. В., Эмелло Г. Г., Артюх В. Н. Получение и исследование пен на основе препаратов Техарон K12G и Genapol LRO

43

Гайдукевич О. А., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Ламоткин С. А. Применение ЯМР для анализа термолитиза растворов пероксида бензоила в циклогексане

47

Фалюшин П. Л., Дударчик В. М., Кожурин В. Н., Ануфриева Е. В., Соколовская Ю. Г. Получение синтез-газа методом пиролиза в подвижном слое растительного сырья

52

Шрубок А. О., Грушова Е. И., Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Труханович Е. В. Перспективы использования нефтешламов в составе топливных композиций

57

Шишаков Е. П., Шевчук М. О. Получение карбамидофурановых смол для литейного производства

61

Сенчук Н. В. Ограничение водопритоков в скважины с использованием реагента ОВП-1

66

Ревяко М. М., Хрол Е. З. Моделирование процесса модифицированного двустадийного ротационного формования

71

Хрол Ю. Н., Заяц Н. И. Полимерные композиционные материалы медицинского назначения

75

Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Яценко В. В. Изучение особенностей теплового старения наполненных композиций полиолефинов

80

Петрушеня А. Ф., Яценко В. В., Бей М. П., Ювченко А. П. Исследование эксплуатационной эффективности полиэтилена, модифицированного вторичными терпеноидными продуктами

84

Кляхина М. А., Ревяко М. М. Влияние технологических параметров компаундирования на свойства трудногорючего стеклонеполненного полиамида-6

88

Петрушеня А. Ф., Ревяко М. М. Теплопередача в процессе получения слоистых композиционных материалов

93

Ставров В. П., Калинка А. Н., Карпович О. И., Спиглазов А. В. Двустадийная технология совмещения волокнистых отходов стеклопластика и смешанных отходов термопластов для формования изделий

99

Прокопчук Н. Р., Казаков П. П., Можейко Ю. М. Использование новой стабилизирующей системы для повышения прочности и термостабильности технической полиэфирной нити

104

Любимов А. Г., Мануленко А. Ф. Исследование физико-механических свойств гомополимера пропилена, модифицированного термоэластопластами	107
Мануленко А. Ф., Прокопчук Н. Р., Евсей А. В. Некоторые особенности рециклинга и регулирования свойств вторичного поливинилхлорида	112
Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Жданук Е. Н. Модификация полиамида-6 циклоалифатическим кардовым полиимидом	115
Глоба А. И., Крутько Э. Т. Синтез и исследование пленкообразующих композитов олиго-меламиналкидов, модифицированных растворимым гетероциклическим полималеимидамином	119
Лещинская И. К., Шутова А. Л., Прокопчук Н. Р. Изучение комплекса химических реакций, протекающих в ходе пленкообразования эпоксисодержащих меламиноалкидных композиций	124
Оносова Л. А., Куис О. В. Исследование процессов пленкообразования и свойств покрытий на основе уралкидных олигомеров	130
Николайчик А. В., Прокопчук Н. Р., Овчинников О. И. Выбор способа введения углеродных нанодобавок в непигментированные лакокрасочные материалы	135
Николайчик А. В., Прокопчук Н. Р., Шпигель Т. А., Николайчик И. В. Новые грунтовочные лакокрасочные материалы, содержащие углеродные нанотрубки	139
Шутова А. Л., Лещинская И. К., Прокопчук Н. Р. Влияние первичных сиккативов на процессы формирования покрытий при отверждении алкидно-стирольного олигомера	143
Крутько Э. Т., Жарская Т. А., Морев Ф. В., Орличеня Н. А. Новые пленкообразующие композиты на основе эпоксидиановой смолы	149
Крутько Э. Т., Жданук Е. Н. Меламиналкидные пленкообразующие композиты с улучшенными эксплуатационными свойствами	155
Колногоров К. П., Шашок Ж. С., Чернышева Т. В., Ламоткин С. А. Исследование влияния солей малеинизированной канифоли на физико-механические показатели резин	158
Колногоров К. П., Шашок Ж. С., Чернышева Т. В., Ламоткин С. А., Шпак С. И. Влияние модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластозластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей	162
Усс Е. П., Касперович А. В., Шашок Ж. С. Исследование структуры резин, модифицированных в жидкой среде	165
Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Касперович А. В., Мозгалев В. В. Технологические аспекты повышения адгезионных свойств эластомерных композиций с полиэфирным кордом	170
Мозгалев В. В., Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Касперович А. В. Исследование влияния режимов испытания на физико-механические показатели резин	174
Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Мозгалев В. В., Крауклис А. В. Влияние структуры углеродного наноматериала на технические свойства резин	177
Долинская Р. М., Щербина Е. И., Сви́дерская Т. Д., Колентионюк Ю. П. Модифицирующее влияние полибутена на свойства каучуков специального назначения	182
Щербина Е. И., Долинская Р. М., Сви́дерская Т. Д. Сравнительная характеристика акрилатных и нитрильных эластомеров	185

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ 188

Драпеза А. А., Костюкевич А. В., Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю. Влияние алюмокальцийсульфатных соединений на свойства целлюлозосодержащих композиционных материалов	188
Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Кот Ю. В. Влияние композиционного состава меловальной пасты на свойства мелованной бумаги	193
Черная Н. В., Чубис П. А., Эмелло Г. Г., Костюкевич А. В., Драпеза А. А., Колесников В. Л. Обеспечение гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах при изготовлении бумаги и картона	197
Горжанов В. В., Шкирандо Т. П., Темрук В. И., Соловьева Т. В. Влияние степени де-струкции крахмала на показатели качества бумаги	202

Пенкин А. А., Новосельская О. А., Жихарев В. В., Шкирандо Т. П., Соловьева Т. В. Особенности использования катионного крахмала в композиции газетной бумаги	207
Горжанов В. В., Дубоделова Е. В., Хмызов И. А., Белик А. В. Исследование свойств составов для поверхностной проклейки бумаги	211
Пенкин А. А., Новосельская О. А., Князев А. А., Снопкова Т. А., Соловьева Т. В. Использование наполнителей в технологии газетной бумаги	216
Новиков А. О., Темрук В. И., Шкирандо Т. П., Горжанов В. В. Влияние композиционного состава бумаги на ее долговечность	220
Дубоделова Е. В., Снопкова Т. А., Письменский П. И. Проявление особенностей свойств древесины осины при получении древесной массы	224
Темрук В. И., Соловьева Т. В., Кашин А. Н. Технология совместного размола сульфатной хвойной и сульфатной лиственной целлюлоз	228
Дубоделова Е. В., Письменский П. И., Соловьева Т. В., Хмызов И. А., Скачков Е. Н. Влияние крахмалсодержащих продуктов на экологическую безопасность древесностружечных плит	233
Костюкевич А. В., Чубис П. А., Драпеза А. А., Черная Н. В. Влияние бинарных систем вспомогательных химических веществ на содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде	237
Буглак А. Ф., Максимук Ю. В., Антонова З. А., Дубоделова Е. В. Сравнительный анализ методов испытаний качественных характеристик твердых биотоплив	244

БИОТЕХНОЛОГИЯ 248

Ветохин С. С., Ненартович И. В., Галиновский А. А., Подорожная И. В., Лепехо Д. Н. Изучение влияния условий измерений на величину активности воды	248
Буцкий В. В., Ветохин С. С., Ненартович И. В. Разработка методов и алгоритмов контроля качества пищевой продукции при помощи кондуктометрии	252
Егорова З. Е., Никитенко А. Н. Исследование активности воды в продуктах растительного происхождения	257
Анисимова Н. В., Вакула С. И., Леонтьев В. Н., Титок В. В. Оценка содержания фитина и неорганического фосфата в семенах сортов льна масличного	262
Галиновский Д. В., Дубарь Д. А., Райский А. П., Титок В. В. Генетический контроль биосинтеза целлюлозы при формировании микрофибрилл у льна-долгунца	266
Кубрак С. В., Никитинская Т. В., Ивашко Л. В., Лугин В. Г., Леонтьев В. Н., Титок В. В. Исследование селекционной ценности сортообразцов льна культурного (<i>Linum usitatissimum</i> L.) с использованием компьютерной морфометрии	269
Вакула С. И., Анисимова Н. В., Грушецкая З. Е., Леонтьев В. Н., Титок В. В. Биосинтез α -линоленовой кислоты в семенах льна масличного: генетический и физиолого-биохимический аспекты	274
Флюрик Е. А., Леонтьев В. Н., Буткевич О. Г., Чеушева М. В. Влияние тиолов на пероксидазную реакцию окисления <i>o</i> -дианизидина	280
Райский А. П., Дмитриева О. В., Почтенная А. А., Белясова Н. А. Использование разработанных праймеров для детекции фагов группы P034	283
Флюрик Е. А., Леонтьев В. Н., Кононович В. В. Определение условий культивирования гриба <i>Trichoderma viride</i> Ф-84 – продуцента внеклеточной тиолоксидазы	287
Шевеленко С. В., Кучко А. А., Белясова Н. А. Сопоставительный анализ метаболической активности участвующих в биообрастании аэробных и анаэробных бактерий под действием биоцидов	290
Кузнецов И. Н., Ручай Н. С. Анализ мирового опыта в технологии переработки после-спиртовой барды	294
Маркевич Р. М., Рымовская М. В., Лазовская О. И., Дзюба И. П., Флюрик Е. А., Гребенчикова И. А. Влияние параметров функционирования азротенков на протекание нитри-, денитрификации и биологической дефосфотации	302

Сабадаха Е. Н., Прокопчук Н. Р., Гончарова И. А. Влияние метаболитов грибов на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий	306
Антоновская Л. И., Заяц Н. И., Белясова Н. А. Оценка и контроль точности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям	310
Игнатенко А. В. Биокалориметрический анализ влияния биоцидных веществ на семена растений	314
Игнатенко А. В. Подходы и методы оценки безопасности химических веществ и окружающей среды	318
РЕФЕРАТЫ	322

Научное издание

Труды Белорусского государственного
технологического университета

Серия IV

ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

Выпуск XVIII

Редактор *М. В. Лобач*
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*

Подписано в печать 21.09.2010. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 39,9. Уч.-изд. л. 43,5.
Тираж 110 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
Свидетельство № 1329 от 23.04.2010.

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.