

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

IV Международная научная конференция

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Санкт-Петербург 2018

УДК 541.6:678(063)

ББК 24.7+35.73:94

C56

C56 Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. междунар. науч. конф. / С.-Петербургск. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2018. – 153 с.

ISBN 978-5-7937-1621-5

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Демидов А. В. – председатель

Новоселов Н. П. – сопредседатель

Киселев А. М. – заместитель председателя

Мачалаба Н. Н. – заместитель председателя

Сашина Е. С. – ученый секретарь

Аким Э. Л. – Санкт-Петербург (Россия)

Боголицын К. Г. – Архангельск (Россия)

Бочек А. М. – Санкт-Петербург (Россия)

Бронников С. В. – Санкт-Петербург (Россия)

Васильев А. В. – Санкт-Петербург (Россия)

Викторов А. И. – Санкт-Петербург (Россия)

Витковская Р. Ф. – Санкт-Петербург (Россия)

Гусаров В. В. – Санкт-Петербург (Россия)

Жуковский В. А. – Санкт-Петербург (Россия)

Заборски М. – Лодзь (Польша)

Захаров А. Г. – Иваново (Россия)

Зевацкий Ю. Э. – Санкт-Петербург (Россия)

Зыкова И. В. – Великий Новгород (Россия)

Киселев М. Г. – Иваново (Россия)

Койфман О. И. – Иваново (Россия)

Куров В. С. – Санкт-Петербург (Россия)

Люлин С. В. – Санкт-Петербург (Россия)

Михайловская А. П. – Санкт-Петербург (Россия)

Морыганов А. П. – Иваново (Россия)

Панарин Е. Ф. – Санкт-Петербург (Россия)

Пахомов П. М. – Тверь (Россия)

Федорова Н.С. – Любляна (Словения)

Цобкалло Е. С. – Санкт-Петербург (Россия)

УДК 541.6:678(063)

ББК 24.7+35.73:94

ISBN 978-5-7937-1621-5

© ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ,
ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ОБРАБОТКИ.....4**

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ
НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ.....111**

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ.....135**

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ, ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ОБРАБОТКИ

РЫНОК УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН 2005–15-х гг. РЕТРОСПЕКТИВА И НЕКОТОРЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. А. Лысенко, О. В. Асташкина, Н. В. Русова, И. О. Цыбук

В 2005 и 2007 гг. были опубликованы обзоры, наиболее полно характеризующие состояние производства и потребления углеродных волокон (УВ) к 2005 г. и на перспективу до 2010 г. [1. С. 33; 2. С. 4]. В этих работах указывалось, что мировое производство УВ к 2005 г. должно было достичь 31–36 тыс. т, а потребительский рынок УВ к 2010 г. должен был составить 45–50 тыс. т/г.

Кроме того в статье [2. С. 7] приведена довольно редкая информация об истории развития производства активированных УВ (АУВ), о выпуске АУВ в мире (600–2000 т/г.) и странах СНГ (ориентировочно 50–100 т/г.).

К сожалению, нам неизвестны более поздние (2007–11 гг.) российские статьи и обзоры, полновесно характеризующие отрасль углеродных волокон и волокнистых материалов, в частности для армирования композитов. Частичным исключением является доклад российской компании UMATEX Group (композитный дивизион Госкорпорации «Росатом») 2017 г., в котором прогнозируется рост мирового рынка УВ к 2025 г. до 161 тыс. т. В России прогнозируется рост потребительского рынка УВ в 10 раз, т.е. с 0,3 до 3 тыс. т/г. [3. С. 2], однако в этом докладе нет анализа рынка УВ в целом.

Значительно менее оптимистичны данные по потреблению УВ, приведенные в работе [4. С. 21]. В 2010 г. потребление составило 207,5 т, а в 2013 г. должно было достичь 785 т.

Производство УВ в России оценивается очень скромно – не более 1400 т/г. по состоянию на 2015–17-е гг. Однако в 2019 г. планируется запуск завода по производству полиакрилонитрильных (ПАН) волокон мощностью 5 тыс. т/г., что, теоретически, может позволить повысить выпуск УВ до 2000–2500 т. Оценки по росту спроса на УВ к 2022 г. – не более 120 тыс. т/г.; 2016 г. – 64 тыс. т; 2017 г. – 72 тыс. т. Выпуск УВ в мире в 2016 г. составил 106,1 тыс. т.

В работах [5. С. 2; 6. С. 4] приводится оценка потребления (спроса): 2015/16 гг. – 58–64 тыс. т; 2017 г. – 72 тыс. т; 2022 г. – не более 120 тыс. т [6. С. 4]; 2025 г. – 148 тыс. т [5. С. 2].

Данные различных источников значительно отличаются. Китайские исследователи [7. С. 3] оценили глобальный спрос на УВ в 2016 г. в 83 тыс. т. В то же время по данным доклада [5. С. 4] выпуск УВ в мире в 2015 г. составил 64 тыс. т, а в 2025 г. ожидается в объеме 161 тыс. т.

В то же время в Китае планируется ускоренное развитие отрасли производства углеродных волокон.

К сожалению, приходится констатировать, что перспективы развития производства УВ и волокнистых материалов на их основе в России выглядят довольно проблематично.

В частности это связано с отсутствием сырьевой базы как для УВ из ПАН, так и для УВ из гидратцеллюлозы.

В докладе также будут освещены вопросы поиска новых эффективных прекурсоров для производства УВ и предположения по перспективам развития отрасли УВ, как в мире, так и в России.

Литература

1. Лысенко А. А. Тенденции формирования мирового рынка углеродных волокон (обзор) // Технический текстиль, 2005. – № 12. – С. 33–37.

2. Лысенко А. А. Перспективы развития исследований и производства углеродных волокнистых сорбентов // Химические волокна, 2007. – № 2. – С. 4–11.

3. Тюнин А. В. Масштабирование рынка композитных материалов в РФ // Межотраслевая конференция по вопросу применения композитов и изделий из них в нефтегазовой отрасли, 9 октября 2017 года, СПб. Режим доступа: <http://umatex.com/upload/iblock/878/878616fd41d397ade2988168d2e02899.pdf>. – (Дата обращения: 25.05.2018).

4. Лебедева И. А., Хлебников В. В. Рынок углеродных волокон: состояние и перспективы // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии, 2011. – № 4. – С. 20–24.

5. Тевонян С. М. Применение углеродного волокна и изделий из него в нефтегазовой отрасли // Материалы Международной конференции по вопросу применения композитов и изделий из них в нефтегазовой отрасли, 9 октября 2017 г., СПб. Режим доступа: <http://umatex.com/news/kompozity-v-neftegazovoy-otrasli>. – (Дата обращения 25.05.2018).

6. The global CFRP market 2016 Michael Kühnel, Thomas Kraus // International Composites Congress (ICC) Düsseldorf, November 28th 2016. Режим доступа: <https://elib.dlr.de/109625/1/CFRP%20market%20report%20ICC%202016%20K%20C3%20BChnel.pdf>. – (Дата обращения 25.05.2018).

7. Global and China carbon fiber and CFRP Industry Report, 2016-2020 Research in China Jan. 2016. Режим доступа: <http://studylib.net/doc/14535418/global->

КИСЛОРОДНЫЙ ИНДЕКС. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

² Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, Саратов, Россия

³ ОАО «СветлогорскХимволокно», Светлогорск, Республика Беларусь

**А. А. Лысенко¹, О. В. Асташкина¹, Е. С. Свешникова²,
В. Н. Докучаев³, А. А. Малышев¹**

Кислородный индекс (КИ) является одним из важных показателей, характеризующих горючесть материалов, в том числе полимерных. КИ показывает при какой минимальной концентрации O_2 в инертной среде-носителе (обычно – азот) испытуемый образец устойчиво горит.

Очень важным моментом при определении КИ является точно описанная методика проведения эксперимента и данные исследований, в которых методика не описана подробно, нельзя признать достоверными. Как правило для определения КИ используется специальный аппарат, позволяющий регулировать подачу смеси O_2/N_2 и содержание кислорода в ней. Чаще всего исследователи ссылаются на ГОСТ 12.1.044-89 [1], в котором регламентируется способ определения КИ для сплошных, жестких тел (полосок пластмасс и композитов), жестких пленок. Образцы должны иметь стандартные размеры (длина, ширина, толщина) и устанавливаются в приборе для определения КИ вертикально. Для пластмасс пониженной горючести рекомендуется использовать ГОСТ 21793 [2]. Для гибких образцов и образцов ячеистой структуры (тканей, лент и т. д.) рекомендуется применить ГОСТ 12.1.044-84. В патенте [4] в качестве образцов использовали при определении КИ специально сотканые холстики. Описан способ определения КИ для плавящихся материалов [5].

Вместе с тем во всех выше цитируемых документах подчеркивается, что при изменении условий определения КИ (в том числе размеров и плотности образцов), полученные результаты будут несопоставимы.

Уместно отметить, что существуют и другие документы, регламентирующие определение КИ в особых случаях: так ГОСТ РМЭК 332-3-96 предполагает испытание на нераспространение горения проводов и кабелей, проложенных в пучках [6].

Вместе с тем в публикациях довольно часто приводятся данные, характеризующие КИ нитей и тканей. Такие объекты невозможно закрепить вер-

тикально (в силу их неформоустойчивости) и, следовательно, невозможно корректно определить значение КИ [7, 8].

В свете вышесказанного нами разработан способ определения КИ нитей (в первую очередь комплексных многофиламентных), основанный на использовании в качестве объектов исследований микропластиков. Наполнителями микропластиков служили гидратцеллюлозные (ГЦ), углеродные (УВ), полиоксадиазольные (ПОД) многофиламентные нити. В качестве связующих (матриц) были выбраны: фенолформальдегидная смола, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, фторопласт. Образцы для исследований были одинаковыми по длине, диаметру и массе.

Наиболее представительные результаты суммированы в таблице.

Кислородный индекс микропластиков, содержащих различные комплексные нити и различные связующие

Наполнитель микропластиков	Содержание матрицы (связующего) в микропластике, %	Значение КИ (%) для микропластиков с различным связующим			
		фенольная смола	полиакрилонитрил	поливиниловый спирт	фторопласт
ГЦ	1,8–2,1	21,0	21,0	21,6	20,7
ГЦ	5,8–6,1	23,0	21,3	22,0	21,2
ГЦ	10,0–10,1	21,7	21,5	22,7	21,9
ПОД	1,9–2,2	20,0	20,7	21,0	21,0
ПОД	5,8–6,0	20,5	20,4	21,9	23,0
ПОД	10,0–10,1	21,0	20,2	22,4	24,6
УВ	2,0–2,2	49,0*/27,1**	49,0/23,4	49,0/29,0	49,0/33,0
УВ	5,9–6,1	49,0/27,5	49,0/24,9	49,0/29,1	49,0/35,5
УВ	9,9–10,1	49,0/27,6	49,0/23,0	49,0/29,2	49,0/37,5

*КИ углеродный нитей, **КИ полимерных матриц

Выводы по результатам представленных экспериментов:

- разработанный метод вполне позволяет оценить КИ полимерных нитей;
- полимеры матриц увеличивают КИ нитей микрокомпозитов. Увеличение КИ пропорционально увеличению связующего в композите;
- для определения КИ рекомендуется выбирать микропластики с минимальным содержанием матрицы;
- использование микропластиков на основе трудносгораемых волокон (УВ) позволяет не только определить КИ углеродных нитей, но и оценить КИ полимерных матриц.

Литература

1. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения ... Fire and explosion

hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination. – Введ. 01.01.1991. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1991.

2. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса ... Plastics. Method for determination of the Oxygen Index. – Введ. 11.11.1986. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1986.

3. ГОСТ 12.1.044-84. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения ... Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination. – Введ. 01.07.1985. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1985. Группа Т58

4. Патент РФ № 2281992 Способ получения огнезащищенного полиэфирного волокнистого материала/ В. И. Бесшапошникова, Т. В. Куликова, Л. Г. Панова. – Заявл. 02.03.2005. – Оpubл. 20.08.2006. – Бюл. № 23.

5. Патент СССР № 994983. Способ определения кислородного индекса / В. Н. Викторов, А. О. Жевлаков, В. С. Шитов, О. А. Иудров, И. С. Ермакова, А. П. Селиванов. – Заявл. 27.03.1981. – Оpubл. 07.02.1983. – Бюл. № 5.

6. ГОСТ Р МЭК 332-3-96. Испытания кабелей на нераспространение горения. Испытание проводов или кабелей, проложенных в пучках ... Tests on cables under fire conditions. Test on bunched o wires or cables. – Введ. 01.01.1998. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.

7. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.

8. Михайлин Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 415 с.

НАБУХАНИЕ ИОНИТОВ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. А. Лысенко, С. В. Буринский, О. В. Асташкина, Н. В. Русова

Иониты-смолы и иониты-волокна «дышат». Как гранулы, так и волокнистые иониты по-разному набухают в растворах различной кислотности. Набухание, а это явление всегда связано с изменением объема, приводит к изменению кинетических закономерностей диффузии сорбируемых/десорбируемых ионитами веществ, разрушению сорбентов, изменению высоты сорбирующего слоя в колоннах.

Оценка набухания ионитов, как в прочем и иных полимерных материалов может осуществляться как по изменению объема слоя сорбента (размера гранул, толщины волокна), 3d размеров пленок или блоков, а также по изменению массы, что, впрочем, не всегда свидетельствует о набухании.

Так, например, для набухающих полимеров масса образца может уменьшаться, а объем будет или оставаться постоянным или даже возрастать.

В наших экспериментах определяли набухание гранульного катионита «Purolit C100» в Na-форме и волокнистого полиамфолита «Капан».

Набухание оценивали весовым и объемным методами. Результаты экспериментов представлены на рис. 1–4.

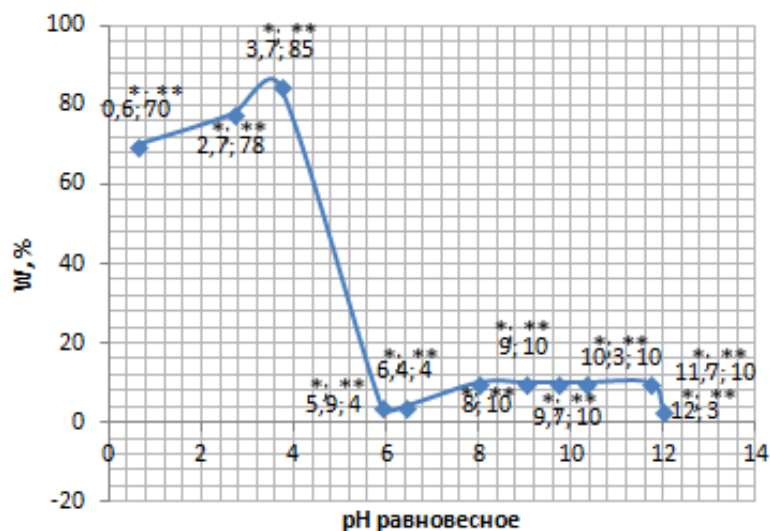


Рисунок 1. – Изменение объема катионита Purolite C100 в зависимости от равновесной pH кислой среды и щелочной среды:

* - pH равновесное, ** - набухание

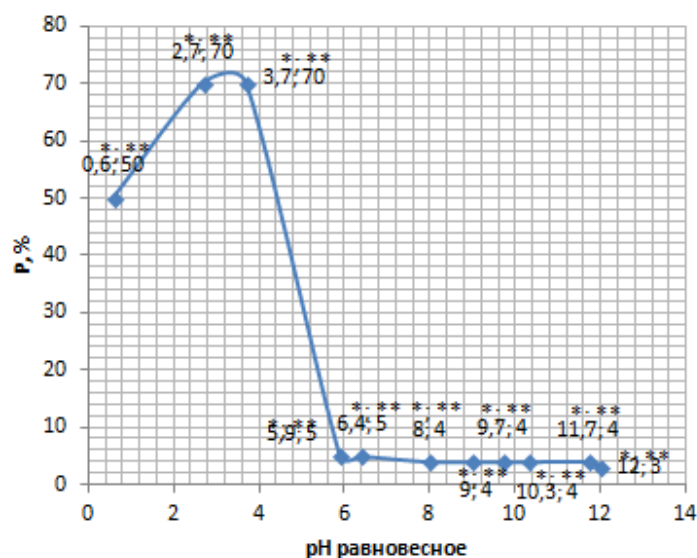


Рисунок 2. – Изменение массы катионита Purolite C100 в зависимости от равновесной pH кислой среды и щелочной среды:

* - pH равновесное, ** - набухание

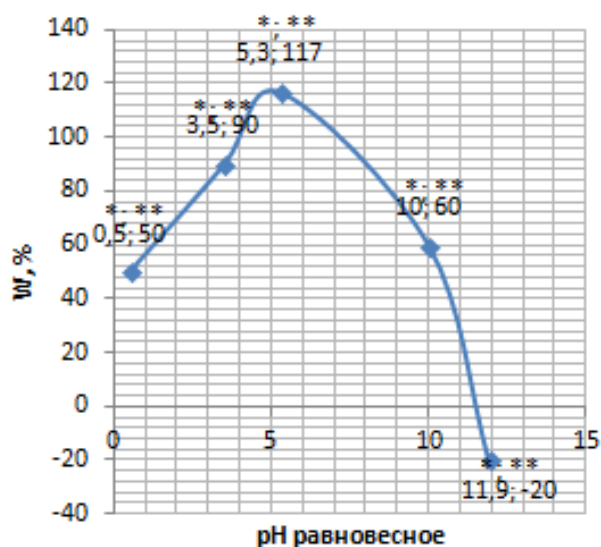


Рисунок 3. – Изменение объема капана в зависимости от равновесного рН кислой и щелочной среды: * - рН равновесное, ** - набухание

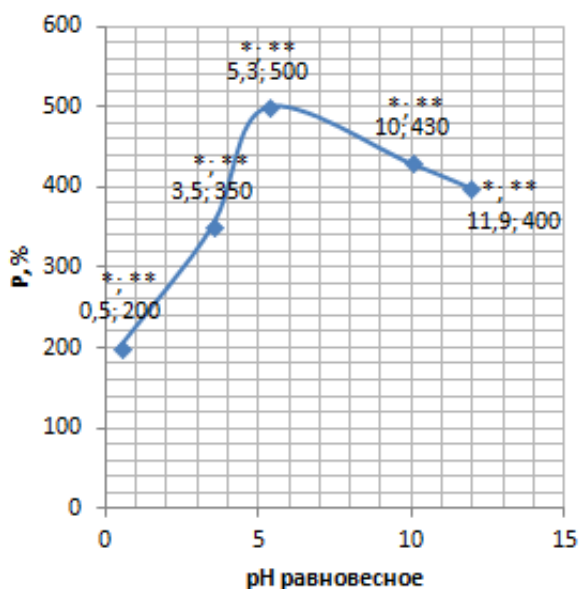


Рисунок 4. – Изменение массы капана в зависимости от равновесного рН кислой и щелочной среды: * - рН равновесное, ** - набухание

Можно отметить, что по своему характеру кривые объемного и весового набухания, как для «Purolit C100», так и для волокна «Капан» схожи. Экстремумы на кривых при одних и тех же значениях рН. Максимальное набухание катионита «Purolit C100» наблюдается при рН 3,0–3,2, а минимум при рН 5,0. При этом в целом, набухание в кислой среде значительно выше, чем в щелочной.

Максимум набухания полиамфолита (испытания волокон проводились в Na/OH форме) при значениях рН 5,5–6,5. Набухание в кислой среде в целом выше, чем в щелочной. Кроме того, при рН 12 наблюдается контракция

ионита. Значение степени набухания становится менее 20%, чем у ионита в воде при равновесном рН 5,3.

Полученные результаты свидетельствуют о существенных изменениях в набухании ионитов при изменении рН, и, как следствие, об изменении их пористой структуры.

ТЕРМОДИНАМИКА НАБУХАНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

С. Ф. Гребенников, А. Н. Аитова, Е. С. Абрамова

Наиболее общим термодинамическим свойством является внутренняя энергия, характеризующая все межмолекулярные взаимодействия в набухающей системе и определяющая внутреннее давление. Анализ фундаментального уравнения термодинамики позволил показать, что при растворении низкомолекулярного соединения (НМС) в полимере избыточное внутреннее давление является давлением набухания, которое включает: P_{el} , давление, отражающее свойства «пружин» в модели Грегора и Глюкауфа (МГГ) (энтропийный и конформационный вклады макромолекул), и P_{oc} , отражающее равенство химических потенциалов НМС в фазе твердого раствора и внешней фазе. P_{oc} обычно рассчитывают по уравнению для осмотического давления. Методы вычисления P_{el} для эластомеров и студней дал Флори, они развиваются и сегодня. Однако, при набухании стеклообразных полимеров в среде водяного пара происходит расстеклование аморфных областей ПМ. Для определения P_{el} в этом случае по МГГ предлагается сравнить изотермы абсорбции водяного пара в реальном сшитом ПМ и практически «свободно» набухающем слабо сшитом образце той же химической структуры. В нашей работе предложено за объект сравнения принять идеальный раствор воды в изучаемом ПМ, т.е. подчиняющийся закону Рауля. Тогда

$$P_{el} = (RT \ln h_x / h^{ud}) / V_1^0,$$

где относительные давления водяного пара над реальным объектом h_x и над идеальным раствором h^{ud} , измерены при одной концентрации твердого раствора. Расчеты величины давления набухания при абсорбции водяного пара сетчатым ПМ на основе ПС, целлюлозными и линейными ПА материалами, полипараарамидными волокнами показали, что в начальной области изотермы абсорбции, когда ПМ находится в стеклообразном состоянии силы P_{el} всесторонне сжимают ПМ и снижают величину P_{oc} . При расстекловании ПМ

«пружины» Грегора увеличивают давление набухания, и при $h = 1$ (перевод ПМ в жидкий сорбтив) давление набухания не равно нулю, а составляет десятки и сотни атмосфер.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ВОЛОКОН

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Н. В. Русова, О. И. Гладунова, О. В. Асташкина, А. А. Лысенко

Гидратцеллюлозные (ГЦ) и полиоксадиазольные (ПОД), поливинилспиртовые (ПВС) и полиимидные (ПИ) и волокна Арамид-Т предварительно отмывали от замасливателей, измельчали, сушили в вакуумном шкафу несколько суток при 40 °С и затем на СНН-анализаторе определяли содержание углерода, водорода, кислорода и зольность. Содержание азота не анализировалось.

Сравнительный анализ элементного анализа экспериментальных данных и расчетных может быть проведен по данным табл. 1.

Относительно большое расхождение между расчетными и экспериментальными данными для ПОД-волокон и волокон Арамид-Т свидетельствует о структурной неоднородности полимеров. Состав ГЦ и ПВС волокон соответствует их структурным формулам.

Дериватографический анализ волокон проводили при линейном (равномерном) нагреве образцов в интервале температур 20–1000 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере продуктов окисления (пиролиза). Основные результаты представлены в табл. 2.

Полиоксадиазол и арамид-Т относятся к классу термостойких (начало деструкции основной цепи выше 400 °С). Для обоих полимеров наблюдается многостадийный процесс термодеструкции. В области от 20 до 140–207 °С незначительная потеря массы обусловлена выделением низкомолекулярных веществ, изначально содержащихся в данных полимерах в виде примесей. Далее следует характерный для термостойких волокон температурный интервал, в котором скорость потери массы минимальна, а структура полимера сохраняется.

Начиная с температур 441 °С (ПОД) и 670 °С (для полиимида-Т) стадии соответствуют началу карбонизации, в процессе которой потеря массы замедляется. На начальной стадии карбонизации (679 °С) на кривой ДТА полиимидного волокна наблюдается пик выделения тепла, что свидетельствует о перестройке структуры. Карбонизация волокна Арселон идет по

аналогичному механизму. Судя по количеству карбонизованного остатка, наибольшую способность к карбонизации имеет Аримид-Т.

Таблица 1. – Экспериментальные и расчетные данные содержания элементов

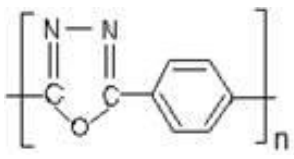
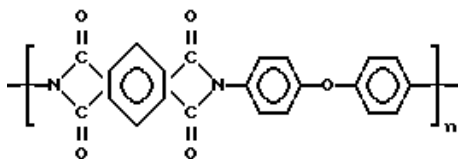
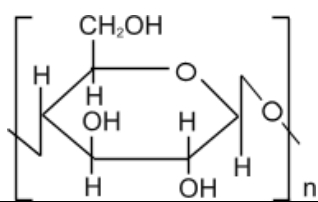
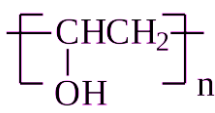
Арселон					
Формула	Атомы	Расчет, %	Анализ, %	Расхождение, %	
	8С	66,67	62,10	4,57	
	4Н	2,79	2,79	0,30	
	1О	11,10	30,54	33,13	2,58
	2N	19,44			
			зола 2,28 %		
Аримид-Т					
Формула	Атомы	Расчет, %	Анализ, %	Расхождение, %	
	22С	69,11	65,53	3,58	
	10Н	2,64	2,63	0,01	
	5О	20,92	28,25	29,21	0,96
	2N	7,33			
			зола 2,63 %		
Гидратцеллюлоза					
Формула	Атомы	Расчет, %	Анализ, %	Расхождение, %	
	6С	44,72	43,42	1,3	
	9Н	5,63	5,83	0,2	
	5О	49,65	50,35	0,7	
			зола 0,60 %		
Поливиниловый спирт					
Формула	Атомы	Расчет, %	Анализ, %	Расхождение, %	
	2С	54,53	54,58	0,05	
	4Н	9,15	9,42	0,27	
	1О	36,32	36,00	0,32	
			зола 0,00 %		

Таблица 2. – Результаты термографиметрического (TG), дифференциально термического (DTA) и дифференциальной потери массы (DTG)

<i>Арселон</i>							
DTA	3,31	2,67	3,33	0,73	1,77	0,27	
TEMP	492,74	500,39	506,75	504,05	703,06	835,71	
DTG	0,50	0,06	5,01	0,44			
TEMP	88,33	427,03	507,99	557,06			
TG	3,45	5,64	23,23				
TEMP	140,71	441,92	534,90				
<i>Аримид-Т</i>							
DTA	2,36	1,30	1,99				
TEMP	540,76	610,78	679,54				
DTG	0,05	1,70	0,39				
TEMP	460,90	602,10	709,05				
TG	2,63	4,04	26,09				
TEMP	207,60	457,81	741,93				
<i>Гидратцеллюлоза</i>							
DTA	0,80	2,30	1,35	1,41	1,50	2,12	0,33
TEMP	92,61	317,23	369,39	307,43	396,55	418,09	807,21
DTG	0,79	0,16	9,75	0,32			
TEMP	93,86	244,41	317,23	395,44			
TG	6,19	7,08	37,93	51,79			
TEMP	151,61	234,50	359,14	800,80			
<i>Поливиниловый спирт</i>							
DTA	0,09	0,88	1,00	1,40	1,47	1,50	1,60
TEMP	74,92	219,96	322,09	521,74	575,66	653,43	707,42
DTG	0,49	1,00	2,17	1,14	2,19	0,44	
TEMP	79,03	217,53	345,40	404,63	513,46	848,50	
TG	4,04	3,22	31,46	40,14			
TEMP	175,14	218,77	467,97	546,60			

Кривая TG для гидратцеллюлозного волокна позволяет выделить стадию карбонизации (359–800 °С), однако в данном случае нет основания судить о какой-либо надмолекулярной перестройке, существенной для получения карбонизованного материала со сверхвысокими термомеханическими свойствами. Кроме того, кривая показывает, что в данных условиях выход карбонизованного остатка у гидратцеллюлозного волокна довольно низкий.

Кривая TG ПВС показала крайне низкую термостойкость этого полимера и интенсивную потерю массы на протяжении практически всего процесса термодеструкции. Это лишний раз доказывает, что нет прямой зависимости между высоким содержанием углерода в структуре прекурсора и вы-

ходом карбонизованного остатка, так как в процессе пиролиза немаловажную роль играет энергия диссоциации связи и способность продуктов пиролиза образовывать графитоподобные конденсированные структуры.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРОЛИДОНА И N-ВИНИЛАМИНА С СЕРОУГЛЕРОДОМ СПЕКТРАЛЬНЫМИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Н. И. Горшков, А. Ю. Мурко, И. И. Малахова, В. Д. Красиков

Введение различных хелатных групп для связывания ионов металлов в состав синтетических и полусинтетических полимеров является актуальной задачей. Связывание ионов металлов полимерным субстратом широко используется в различных отраслях, включая экологию (анализ содержания ионов металлов в водах и почвах), горнодобывающую промышленность (флокуляционные процессы), целлюлозно-бумажную промышленность, в процессах, связанных с переработкой отработанного ядерного топлива. Отдельно следует отметить водорастворимые полимеры биомедицинского назначения для адресного транспорта металло-цитотоксиков и радионуклидов для терапии опухолей.

Дитиокарбаматы (ДТК) являются мощными бидентатными лигандами, образующие прочные комплексы с большинством ионов металлов. Высокая стабильность металл-хелатного узла обусловлена образованием четырехчленного цикла с делокализованным отрицательным зарядом. Введение фрагмента ДТК в различные полимеры (сшитые полиакриламиды, полистиролы, хитозан, целлюлозу) достаточно хорошо изучено и осуществляется методом полимераналогичных превращений.

В работе поставлена задача получения ДТК производных сополимера N-винилпирролидона (ВП) с N-виниламином (ВА) (ВП-ВА) по реакции с сероуглеродом в щелочных средах с целью получения полимеров-носителей для радиоактивных изотопов медицинского назначения (галлий-68, технеций-99m).

Исходные сополимеры ВП-ВА синтезировали по ранее разработанной методике [1] в диапазоне молекулярных масс (ММ) 13–45 кДа с содержанием аминогрупп 10–20%.

Задача синтеза ДТК производных ВП-ВА осложнялась тем, что исходные сополимеры хорошо растворимы в воде и в меньшей степени в этаноле. Проведение синтеза в таких растворителях как ДМФА, приводило к образованию смеси неидентифицируемых продуктов. Поэтому реакции полимера-

налогичных превращений проводили в водно-спиртовых или спиртовых растворах (для создания гомогенных условий) с различным содержанием КОН (от стехиометрического по отношению к содержанию аминогрупп до 50 кратного избытка) и сероуглерода (3–50 кратный избыток). Методами УФ- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (ВЭЖХ) установлено, что при возрастании концентрации щелочи и сероуглерода, а также содержания этанола реакция протекает с образованием значительного количества этилксантогената (до 49%), который образует прочные комплексы с лактамным кольцом ВП и не может быть удален диализом против воды и осаждением в эфир. При повышении концентрации сополимера степень введения ДТК фрагмента возрастает до 95–97 моль%. Причем доля ксантагената уменьшается до 4–6%. Отмечено, что проведение синтеза в присутствии воздуха приводит к окислению N–CS(S) групп, вероятно с образованием политиурамдисульфидов, поэтому работы проводили в атмосфере азота.

Понижение концентрации этанола в реакционной смеси до 10–15% при 20 моль% избытке CS_2 и 4 моль% избытке КОН приводило к образованию целевого сополимера с высоким выходом (95%) (характеристические максимумы поглощения в УФ-спектре – 242 и 289 нм) и следовых содержаниях этилксантогената (^1H спектроскопия ЯМР, ВЭЖХ). Из полученных хроматографических профилей видно, что полученные сополимеры являются сильными полиэлектролитами, и их гидродинамические характеристики заметно отличаются от исходных сополимеров. По данным элементного анализа состав сополимера составил 80 моль% мономера ВП, 7 моль% ВА и 13 моль% CS(S)-групп.

Таким образом получены новые водорастворимые сополимеры ВП-ВА-ДТК, способные связывать ионы различных металлов для биомедицинского применения.

Литература

1. Тихонова Л. И. и др. Иминодиуксусные кислоты на основе сополимеров виниламина и винилпирролидона // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 1974. – Т. 16, № 12. – С. 2646–2650.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00584).

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

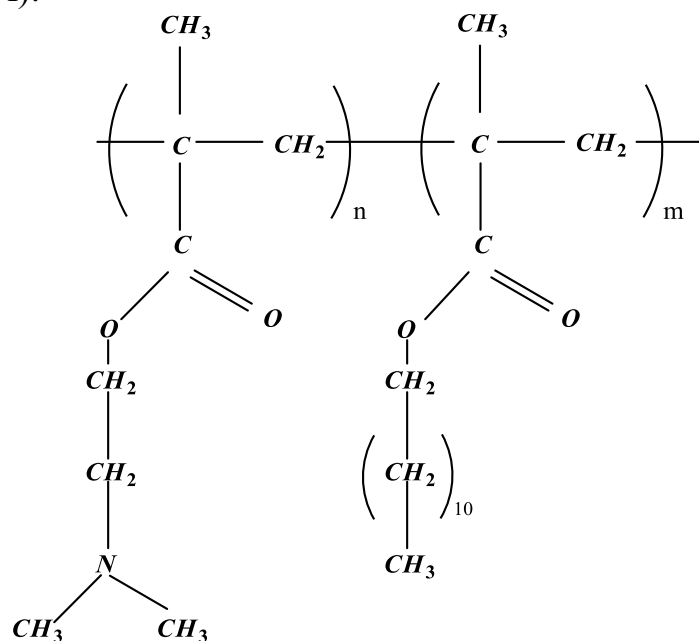
³Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексева, Дзержинск, Россия

⁴Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

**М. А. Симонова¹, А. Р. Хайруллин¹, В. О. Тюрина², С. И. Каморина³,
Д. М. Каморин^{3,4}, А. Ю. Садиков^{3,4}, А. П. Филиппов¹**

Термочувствительные полимеры на основе аминоксодержащих замещенных метакрилатов перспективны для применения в медицине. Одним из подходов к получению таких материалов является создание стимулчувствительных материалов с реакцией на комбинированное воздействие, когда на его характеристики полимера влияет более одного фактора окружающей среды [1–3]. Известно, что введение в полимерную матрицу гидрофобных ассоциирующихся фрагментов усиливает степень удерживания цитостатиков, а термо- и рН-чувствительные свойства обеспечивают прогнозируемое высвобождение лекарственных средств.

Цель настоящей работы – установить влияние концентрации на характер процессов самоорганизации в растворах линейного сополимера на основе 2-(диметиламино)этилметакрилата с лаурилметакрилатом со-(ДМАЭМА-ЛМА). Для решения этой задачи исследован образец термочувствительного со-(ДМАЭМА-ЛМА) с ММ = 29 000 г/моль. Структурная формула со-(ДМАЭМА-ЛМА):



Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы процессы самоорганизации макромолекул сополимеров.

Определены температурные зависимости интенсивности светорассеяния, оптического пропускания, гидродинамических размеров и доли присутствующих в растворах частиц. Найдены температуры фазового расслоения в зависимости от концентрации. Показано, что сополимеры на основе 2-(диметиламино)этилметакрилата и лаурилметакрилата проявляют термочувствительность. С уменьшением концентрации растворов со-(ДМАЭМА-ЛМА) температуры фазового перехода увеличиваются.

Литература

1. Wei M. et al. Stimuli-responsive polymers and their applications // Polymer Chemistry, 2017. – V. 8, № 1. – P. 127–143.

2. González N., Elvira C., Román J. S. Novel dual-stimuli-responsive polymers derived from ethylpyrrolidine // Macromolecules, 2005. – V. 38, № 22. – P. 9298–9303.

3. Kumar A. et al. Smart polymers: physical forms and bioengineering applications // Progress in Polymer Science, 2007. – V. 32, № 10. – P. 1205–1237.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00576.

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

**Т. Ю. Кирилэ¹, А. И. Тоболина², А. А. Ёлкина³, М. П. Курлыкин¹,
А. В. Теньковцев¹, А. П. Филиппов¹**

Поли-2-алкил-2-оксазолины имеют широкие возможности практического применения [1–3]. Приоритетными направлениями их использования являются медицина и биотехнологии. Это объясняется их биосовместимостью, нетоксичностью и устойчивостью к действию ферментов, а также термочувствительностью. Одним из представителей этого класса полимеров является поли-2-этил-2-оксазолин (ПЭОЗ). ПЭОЗ характеризуется высоким значением нижней критической температуры растворения, и поэтому используется обычно в смесях с другими поли-2-алкил-2-оксазолинами.

Цель данной работы – установление влияния концентрации на характер процессов самоорганизации в водных растворах звездообразного ПЭОЗ при вариации температуры. Методами светорассеяния и турбидиметрии исследован образец звездообразного восьмилучевого поли-2-этил-2-оксазолина (КА-(ПЭОЗ)₈) с молекулярной массой 11000 г/моль. Концевые гидрофобные цепочки –C₅H₁₁ введены для снижения растворимости и, соответственно, температуры фазового расслоения (рис. 1).

При комнатной температуре в растворах КА-(ПЭОЗ)₈ присутствовало три типа частиц: унимолекулярные мицеллы, мицеллоподобные структуры и большие «рыхлые агрегаты». Причина формирования агрегатов – взаимодействие гидрофобных каликс[8]ареновых ядер. Оценка долей каждого типа частиц в растворах КА-(ПЭОЗ)₈ проводилась по экспериментальным величинам их вклада в суммарное светорассеяние с использованием моделей жесткой сферы и клубкообразных структур. Наиболее высокой является концентрация унимолекулярных мицелл $c_f = 97\text{--}99\%$ вес, доля мицеллоподобных структур $c_m \approx 1\text{--}3\%$ вес., а содержание «рыхлых» агрегатов не превышает 0,1%вес.

Температура T_{sm} не зависит от концентрации c , т.е. она фиксирует изменения, происходящие на уровне макромолекул, а именно, конформационные перестройки (рис. 2). Температура T_m отмечает начало превалирования процессов агрегации и поэтому зависит от c . Температуры начала T_1 и завершения T_2 фазового расслоения возрастают с разбавлением. При этом для КА-(ПЭОЗ)₈ они значительно выше T_1 и T_2 для звезды с лучами поли-2-изопропил-2-оксазолина, что вызвано более высокой температурой дегидратации звеньев 2-этил-2-оксазолина.

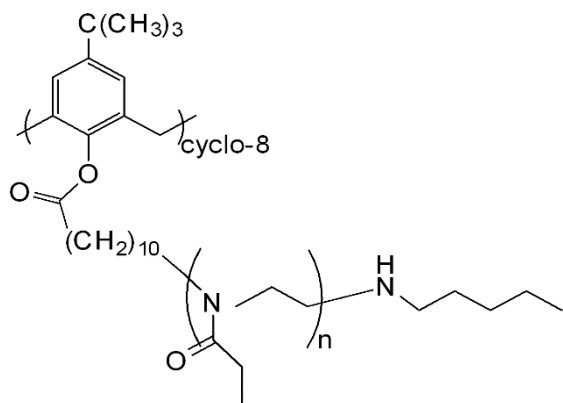


Рисунок 1. – Структурная формула КА-(ПЭОЗ)₈

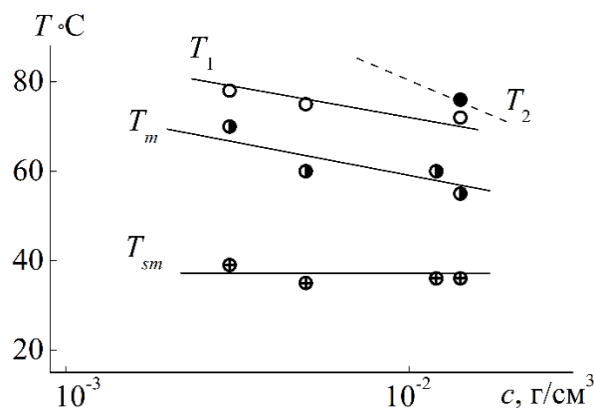


Рисунок 2. – Концентрационные зависимости характерных температур для растворов КА-(ПЭОЗ)₈

Литература

1. Reif M., Jordan R. α,ω -Functionalized poly(2-oxazoline)s bearing hydroxyl and amino functions // *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. – V. 212. – P. 1815–1824.
2. Rossegger E., Schenk V., Wiesbrock F. Design strategies for functionalized poly(2-oxazoline)s and derived materials // *Polymers*, 2013. – V. 5. – P. 956–1011.
3. Hoogenboom R., Schlaad H. Thermoresponsive poly(2-oxazoline)s, polypeptoids, and polypeptides // *Polymer Chemistry*, 2017. – V. 8, № 1. – P. 24-40.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00153.

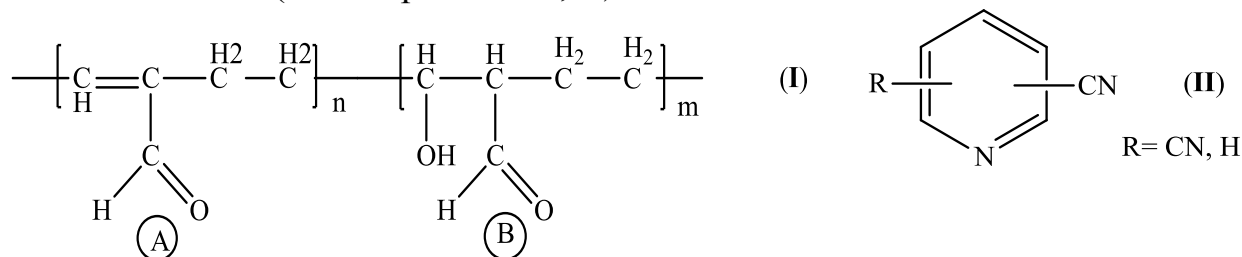
МОДИФИКАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИАЛЬДЕГИДОВ НИТРИЛАМИ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

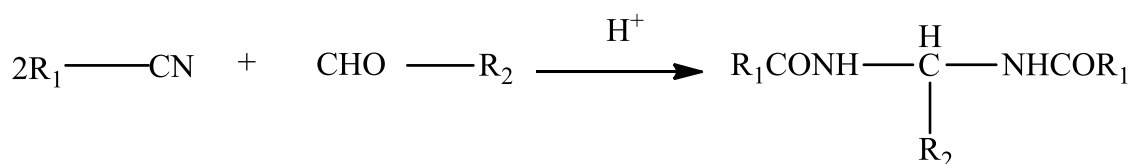
В. В. Шалыгина

Химическая модификация является одним из основных направлений развития химии полимеров с целью получения новых материалов с лучшими или качественно новыми свойствами. Полимеры с высокореакционными функциональными группами, как правило, подвергаются модификациям в мягких условиях, без значительного разложения полимеров, с высокой степенью превращения [1–3]. Альдегидные (со)полимеры наиболее часто модифицируют путем аминирования [4, 5]. Известно также их применение в синтезе наночастиц металлов [6].

Цель настоящего исследования — изучение реакции взаимодействия растворимого полиглутарового альдегида (I, [7]) с нитрилами пиридинкарбоновых кислот (цианпиридинами, II).



Реакция конденсации альдегидов с нитрилами впервые была описана в 1876 г. и, впоследствии, подтверждена для альдегидов и нитрилов различной структуры [8]:



В качестве исходных полимеров были использованы растворимые образцы полиглутарового альдегида с содержанием звена А не менее 50%. В качестве модифицирующих агентов использовали 3-циан- и 2,5-дициан-пиридины.

Установлено, что в среде уксусной кислоты в присутствии серной кислоты в качестве катализатора реагенты вступают в реакцию конденсации. Степень превращения составляет от 60 до 80 мол. %.

Полученные пиридинсодержащие полимеры способны участвовать в реакциях комплексообразования, обратимого окисления – восстановления и могут найти применение в медицине, органическом синтезе, в процессах извлечения и разделения металлов и электрохимии.

Литература

1. Химические реакции полимеров. В 2-х т. / Под ред. З. А. Роговина. М.: Мир, 1967. – 1039 с.
2. Chemical reactions of natural and synthetic polymers/ Ed. by M. Lasar, T. Blecha, J. Rychly. – Chichester: Elis Horwood, 1989. – 250 p.
3. Reactive Modifiers for polymers / Ed. by S. Al-Malaika. – London: Chapman & Hall, 1997. – 415 p.
4. Margel S., Rembaum A. Synthesis and characterization of poly (glutaraldehyde). A potential reagent for protein immobilization and cell separation // Macromolecules, 1980. – V. 13, № 1. – P. 19–24.
5. Margel S., Beitler U., Ofarim M. Polyacrolein microspheres as a new tool in cell biology // Journal of cell science, 1982. – V. 56, № 1. – P. 157–175.
6. Moore L. R. et al. The use of magnetite-doped polymeric microspheres in calibrating cell tracking velocimetry // Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2000. – V. 44, № 1–2. – P. 115–130.
7. Rembaum A. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrophilic, functional, polymeric immunomicrospheres // Pure and Applied Chemistry, 1980. – V. 52, № 7. – P. 1275–1278.
8. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 448 с.

ОБЪЕМНОЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ НА СТАДИИ ИХ ФОРМОВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Н. П. Пророкова, С. Ю. Вавилова

Производство полипропиленовых (ПП) волокон и материалов на их основе в России постоянно увеличивается. По прогнозам специалистов объем их промышленного выпуска вырастет, по сравнению с 2016 г., в 1,8 раза к 2020 г. и в 2,2 раза к 2025 г. В свете этого особенную актуальность приобретают исследования, направленные на модифицирование ПП волокон в целях улучшения их эксплуатационных характеристик и придания волокнистым материалам новых, значимых для потребителей свойств. Однако плотная структура, гладкая поверхность ПП волокон и довольно высокая химическая инертность волокнообразующего полимера делают эту задачу весьма сложной. Одним из эффективных подходов к ее решению является, по нашему мнению, проведение процессов объемного и поверхностного модифицирования ПП нитей на стадии их формования из расплава.

В ИХР РАН разработан способ придания ПП нитям повышенной прочности и антимикробных свойств посредством его объемного модифицирования. Способ реализуется путем введения наноразмерных металлсодержащих частиц в волокнообразующий полимер на стадии формования нитей [1–4]. Для сохранения наноразмерности металлсодержащих частиц, которым присуща тенденция к укрупнению за счет образования агрегатов, использовали наночастицы в стабилизированной форме, полученной путем иммобилизации в процессе их синтеза в матрицах из полиэтилена низкой плотности. В процессе получения модифицированной нити полиэтилен низкой плотности, являющийся матрицей, с которой прочно связаны наночастицы, за счет интенсивного перемешивания в экструдере равномерно распределяется в ПП. При этом обеспечивается также равномерное распределение в нити металлсодержащих наночастиц. Указанный факт подтверждается исследованиями, проведенными методом сканирующей электронной микроскопии. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии, размер частиц, содержащих марганец, железо, никель, иммобилизованных в полиэтилене низкой плотности, составляет 3–6 нм. После введения композиционного порошка в ПП размер наночастиц не изменяется.

Модифицирование ПП нитей стабилизированными металлсодержащими наночастицами приводит к значительному повышению прочности и существенному снижению поверхностного электрического сопротивления волокнистого материала. Модифицированные ПП нити также приобретают барьерные свойства по отношению ко всем видам болезнетворных микроорганизмов. Наиболее сильно активность грамположительных, грамотрицатель-

ных бактерий и патогенных микроорганизмов снижается при использовании малых количеств марганец- и железосодержащих нанокompозитных порошков.

Представляет также интерес способ поверхностного модифицирования ПП нитей, который реализуется в процессе формования нитей из расплава и направлен на придание ПП нитям свойств, подобных свойствам нитей из фторполимеров – экстремально высокой химической стойкости и очень низкого коэффициента трения. При этом модифицированные нити обладают значительно более высокой прочностью, чем фтороплоновые [5–7]. Способ основан на формировании на поверхности каждого филамента, образующего нить, ультратонкого (нано- или микроразмерного) сплошного, равномерного покрытия из суспензии политетрафторэтилена (ПТФЭ). Показано, что адгезия ПТФЭ покрытия к ПП обеспечивается за счет того, что разбавленная суспензия высокодисперсного ПТФЭ наносится на поверхность полуотвержденной ПП нити на стадии замасливания. Установлено, что в процессе ориентационного вытягивания покрытие приобретает равномерность и становится ориентированным. Модифицированная ПП нить приобретает экстремально высокую устойчивость к действию азотной кислоты и гидроксида натрия. Коэффициент трения ПП нити с покрытием из ПТФЭ близок к коэффициенту трения ПТФЭ. Прочность такой нити, за счет возможности реализации процесса ориентационного вытягивания при более высоких температурах, значительно (до 60%) выше прочности обычной ПП нити. ПП нить с ПТФЭ покрытием обладает высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям. Волокнистые материалы, полученные по новому способу, по своим характеристикам не уступают волокнам из ПТФЭ, но имеют в десятки раз меньшую стоимость.

Литература

1. Пророкова Н. П. и др. Модифицирование полипропиленовых нитей с использованием наноразмерных металлсодержащих частиц, иммобилизованных в полиэтиленовой матрице // Российские нанотехнологии, 2014. – Т. 9, № 9–10. – С. 61–67.

2. Пророкова Н. П. и др. Антимикробные свойства полипропиленовых нитей, модифицированных стабилизированными полиэтиленом металлсодержащими наночастицами // Российские нанотехнологии, 2015. – Т. 10, № 9–10. – С. 54–61.

3. Пророкова Н. П., Бузник В. М. Новые методы модифицирования синтетических волокнистых материалов // Российский химический журнал (Журнал РХО им. Д.И. Менделеева), 2015. – Т. LIX. – № 3. – С. 52–59.

4. Пророкова Н. П. и др. Полипропиленовые нити, модифицированные стабилизированными в полиэтилене железосодержащими наночастицами // Химические волокна, 2015. – № 5. – С. 53–58.

5. Патент РФ № 2522337 Синтетические нити с высокой хемостойкостью и низким коэффициентом трения / Н. П. Пророкова, С. Ю. Вавилова,

Т. Ю. Кумеева, А. П. Морыганов, В. М. Бузник. – Заявл. 14.12.2012. – Оpub. 10.07.2014. – Бюл. № 19.

6. Патент РФ 2522338 Способ получения синтетических нитей / Н. П. Пророкова, С. Ю. Вавилова, Т. Ю. Кумеева, А. П. Морыганов, В. М. Бузник. – Заявл. 14.12.2012. – Оpub. 10.07.2014. – Бюл. №19.

7. Prorokova N. P., Vavilova S. Y., Bouzник V. M. A novel technique for coating polypropylene yarns with polytetrafluoroethylene // Journal of Fluorine Chemistry, 2017. – V. 204. – P. 50–58.

О ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВОЛОКОН СВМПЭ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ФОРМОВАНИЯ

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

**А. В. Соколов, Е. Э. Алексеев, С. Д. Хижняк,
В. П. Галицын, П. М. Пахомов**

При получении высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гель-формования в качестве растворителя реакторного порошка СВМПЭ используется парафиновое или вазелиновое масло (ВМ) [1]. При многократном использовании ВМ в технологическом процессе из-за термоокислительной деструкции происходит потемнение и снижение его растворяющей способности. Важно установить предел окисления, до которого можно использовать ВМ при получении высокопрочных волокон. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение структурных изменений, происходящих при термоокислительной деструкции ВМ в модельном эксперименте с помощью методов оптической (УФ- и ИК-) спектроскопии.

В модельном эксперименте образцы ВМ с разной степенью термоокислительной деструкции получали путем их нагревания в термошкафу с доступом кислорода воздуха в чашках Петри при различных температурах (от 120 до 180 °С) и временах нагрева. Показатель цветности окисленного ВМ определяли спектрофотометрическим методом с использованием хром-кобальтовой шкалы при помощи УФ-спектрофотометра «UNICO» [2]. Электронные спектры ВМ, подвергнутого деструкции, записывали на УФ-спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» с использованием кварцевой кюветы толщиной 0,1 мм, а запись ИК-спектров осуществляли на ИК-Фурье спектрометре «VERTEX 70» фирмы «Bruker» в разборных кюветках с окнами из NaCl и длиной оптического пути 0,5 мм.

Анализ цветности ВМ показал, что на интенсивность его потемнения влияет как температура, так и продолжительность нагревания. Было обнару-

жено, что при 120 °С потемнение масла происходит менее интенсивно, чем при более высоких температурах. В электронных спектрах образцов ВМ были обнаружены изменения, характеризующиеся увеличением интенсивности полосы поглощения на длине волны ~270 нм, что отвечает появлению хромофорных С=О и С=С группировок [3]. Были обнаружены также изменения в интенсивности ИК-полос поглощения на частотах 528, 761, 1213, 1720 и 1740 см⁻¹, которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям С=О и С=С группировок [4].

Изучение кинетики накопления хромофорных С=О и С=С группировок проводили с помощью оценки интенсивности полосы поглощения 270 нм в УФ-спектре, а также на примере анализа самой интенсивной ИК-полосы поглощения на частоте 1720 см⁻¹, характеризующей кислотные –С(О)ОН группировки [5].

Кинетические данные по накоплению С=О и С=С хромофорных группировок, полученные с помощью двух независимых методов УФ- и ИК-спектроскопии имеют качественное сходство и, кроме того, согласуются с исследованием кинетики изменения цветности ВМ. Все это подтверждает основной вывод в работе о том, что изменение окраски масла обусловлено накоплением хромофорных С=О и С=С группировок при термоокислительной деструкции растворителя.

В дальнейшем предполагаем экспериментальные данные, полученные в ходе модельного эксперимента, перенести непосредственно на технологический процесс создания высокопрочных волокон СВМПЭ методом гелеформования.

Литература

1. Пахомов П. М. и др. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. – Тверь: ТвГУ, 2012. – 327 с.
2. Петрова О. П. и др. Спектрофотометрический метод определения цветности вазелинового масла с использованием хром-кобальтовой шкалы цветности // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия, 2018. – № 1. – С. 7–13.
3. Silverstein R. et.al. Spectrometric identification of organic compounds. – N.Y.: Wiley, 1991. – 590 p.
4. Smith A. et.al. Applied infrared spectroscopy. – N.Y.: Wiley, 1979. – 328 p.
5. Пахомов П. М., Хижняк С. Д. Спектроскопия полимеров. Тверь: ТвГУ, 2010. – 187 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании ЦКП Тверского государственного университета.

ПОДГОТОВКА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЕЙ ИЗ СВМПЭ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО ФОРМОВАНИЯ

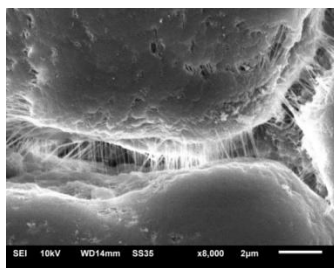
Тверской государственной университет, Тверь, Россия

И. Н. Межеумов, С. Д. Хижняк, А. И. Иванова, П. М. Пахомов

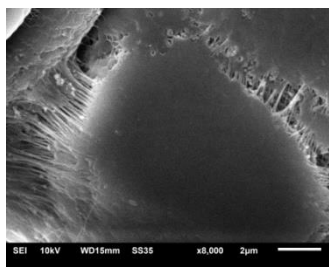
В настоящее время метод «гель-технологии» является основным способом создания сверхвысокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). С помощью этого метода удалось достичь в промышленном масштабе для конечных волокон СВМПЭ значений прочности ~ 4 ГПа [1]. Однако этот метод предполагает использование больших объемов вредных органических растворителей, требует значительных затрат на регенерацию растворителя и создания замкнутого технологического процесса. В последнее время особый интерес вызывает безрастворный способ получения или метод твердофазного формования высокопрочных пленочных нитей из реакторных порошков (РП) СВМПЭ [2]. Получение прекурсоров для ориентационного вытягивания пленочных нитей из СВМПЭ, что являлось целью настоящей работы, относится к важной задаче создания высокопрочных пленочных нитей методом твердофазного формования.

Метод твердофазного формования РП СВМПЭ [3–5] включает следующие стадии: подбор РП СВМПЭ с оптимальной морфологией; компактизация РП в таблетки при комнатной температуре с оптимальной степенью деформации сжатия; монолитизация компактизованного РП при температуре, позволяющей минимизировать термомеханическую деструкцию при изготовлении монолитных пленок (прекурсоров); ориентационная вытяжка монолитных пленок.

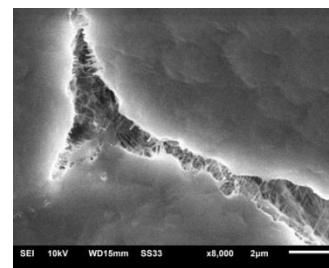
Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология РП СВМПЭ. Определена структура частиц РП благоприятная для подготовки прекурсоров при твердофазном формовании СВМПЭ: средний диаметр частиц РП ~ 50 – 80 мкм, средний размер субчастиц ~ 8 – 14 мкм, тяжести с небольшим количеством ламинарных фрагментов. Показано, что в результате компактизации РП при комнатной температуре и степени деформации сжатия $\Theta = 2,0$ – $2,2$ ($P = 135$ МПа) в течение $t = 15$ мин образуются устойчивые таблетки. С помощью данных микроскопии установлено, что процесс компактизации происходит за счет уменьшения свободного объема между частицами РП и их сплющивания. Возрастание толщины таблетки после компактизации объяснено высокоэластической деформацией СВМПЭ, а ее снижение при высоких давлениях ($P > 400$ МПа) пластической деформацией, обусловленной деструкционными процессами (рисунок).



a



б



в

Микрофотографии поверхности компактизованных таблеток РП СВМПЭ, обладающего хорошей (*a*, *б*, *в*) способностью к гелеформованию, после воздействия различного давления на таблетку в МПа: *a* – P=54; *б* – 135; *в* – 680

Определены оптимальные условия для монолитизации компактизованных таблеток: P=30 МПа, t=30 мин, T=135–140 °С.

Литература

1. Пахомов П. М. и др. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. – Тверь: ТвГУ, 2012. – 327 с.
2. Joo Y. L. et al. Solid-state compaction and drawing of nascent reactor powders of ultra-high-molecular-weight polyethylene // Journal of applied polymer science, 2005. – V. 98, № 2. – P. 718–730.
3. Аулов В. А. и др. Монолитизация реакторных порошков полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2001. – Т. 43, № 10. – С. 1766–1772.
4. Озерин А. Н. и др. Свойства ориентированных пленочных нитей, полученных методом прямого безрастворного формования насцентного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированного с использованием постметаллоценового катализатора // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2012. – Т. 54, № 12. – С. 1731–1736.
5. Pakhomov P. M. et al. Compaction and Monolith Production of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Reactor Powders // Fibre Chemistry, 2014. – V. 46, № 1. – P. 5–9.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СОПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛЬНОЕ ВОЛОКНО И ЕГО ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

¹Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

²Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина,
Саратов, Россия

³Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия

**Т. В. Дружинина¹, А. А. Абильпеисова¹,
М. М. Кардаш², Д. В. Терин^{2,3}**

Среди группы *m*-арамидных волокон, волокно Арлана (фирма ООО Лирсот), которое по химическому строению представляет собой сополиамидбензимидазол (СПБ) гетероциклоароматического строения, полученный с использованием в качестве сомономеров *para*-фенилендиамина и *meta*-фенилендиамина, является перспективным материалом для изготовления технического текстиля с высоким уровнем огнезащищённости [1, 2]. Известно, что процессы окисления и пиролиза полимеров являются основными технологическими стадиями процесса получения УВ из ПАН и поливинилспиртовых волокон. Окисление полимера перед процессами карбонизации (пиролиз при высокой температуре в инертной среде) обычно способствует формированию более термостойких структур полимера. Кроме того, структурные превращения полимеров в режиме их термоокисления позволили разработать способ получения нового ассортимента технических ПАН нитей Оксипан с высокими показателями кислородного индекса. В связи с этим в данной работе проведено исследование процесса термоокисления волокна Арлана. Термоокисление проводили в воздушной среде в термостате ТЕРМИК. Критерием в выборе условий являлся уровень повышения термостойкости продукта окисления. Структурно-химические превращения охарактеризованы данными термогравиметрии, физико-механических и электрофизических свойств.

Термообработка в окислительной (воздушной) среде в этих условиях значительно расширяет область разложения полимера. Примерно на 50 °С смещается и температура максимальной скорости разложения в область более высоких температур. Отмечается также снижение максимальной скорости разложения в 1,3–1,5 раз по сравнению с исходным полимером, в результате чего карбонизованный остаток (КО) при 600 °С возрастает практически вдвое, а при температуре 650 °С, при которой происходит практически полное разложение исследуемого сополиамидбензимидазола (КО 7%), термоокисленные образцы сохраняют до 35% от своей массы.

Полученные данные указывают на формирование более термостойкого продукта при окислении данного полимера при небольшом повышении показателя кислородного индекса. Наряду с этим происходит обогащение

полимера углеродом с 63,95% до 66,69% при снижении содержания кислорода с 18,55% до 16,14%, что может быть следствием протекания процесса декарбонизации концевых кислотных групп.

Карбонизацию волокон проводили при температуре 600 °С в токе азота. Время нагрева до данной температуры составляло 145 мин при скорости подъема температуры порядка 4 °С/мин. По достижении 600 °С волокно выдерживали еще 20 мин. Объектами исследования служили три вида СПБ волокна: исходное, то же волокно после термоокисления в обычных условиях и термоокисленного в присутствии пиролитической добавки (ПД). Предварительное окисление СПБ волокон без ПД практически не влияет на протекание процесса карбонизации полимера. Выход карбонизованного продукта 50 и 53% неокисленного и окисленного волокон соответственно. На одном уровне находятся значения и кислородного индекса. В то же время, термоокисление СПБ волокон в присутствии диамоний фосфата существенно влияет на процесс карбонизации полимера. Благодаря формированию более термоустойчивых предструктур с КИ 45% в условиях ВТО (инертная среда) процессы карбонизации превалируют над процессами разложения, и как следствие того выход КВ примерно на 30% выше.

К важным показателям свойств полимеров, которые отражают их структурно-химические превращения при термообработке, относится и электропроводность. Объектами исследования служили образцы СПБ волокна Арлана, подвергнутые термообработке в различных условиях: термоокисленное при 280 °С в воздушной среде, оно же карбонизованное при 600 °С, а также карбонизованное в присутствии малых добавок диамоний фосфата. Импедансометрические исследования подтверждают, что модификация образцов приводит к уменьшению активного сопротивления образцов, что коррелирует с прямыми измерениями активного сопротивления. При этом введение диамоний фосфата оказывает «легирующее» действие на снижение объемного электрического сопротивления. В то же время, в присутствии ПД ускоряются термохимические превращения при действии высоких температур, что сопровождается повышением сопряженных связей (количество двойных связей увеличивается с $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль дв.св/г), что и способствует повышению электропроводности полимера.

Полученный материал может представлять интерес для изготовления защитной одежды пожарных, работников МЧС и других отраслей.

Литература

1. Патент РФ № 2285760 Способ получения термостойких нитей из сополиамидобензимидазола с пониженной степенью усадки / А. В. Волохина и др. – Заявл. 13.07.2005. – Оpubл. 20.10.2006. – Бюл. № 29.

2. Мусина Т. К. и др. Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами и изделия на их основе // В мире оборудования, 2010. – № 2. – С. 4–8.

СВОЙСТВА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИАМИДА-6, МОДИФИЦИРОВАННОГО НА СТАДИИ СИНТЕЗА ОКИСЛЕННЫМ ГРАФИТОМ

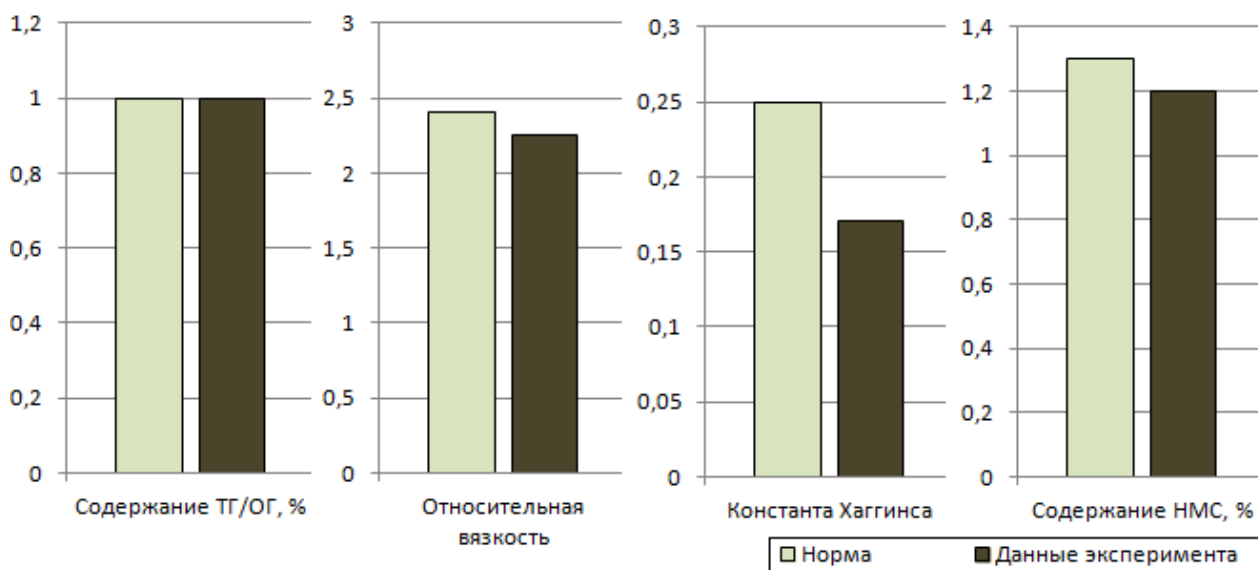
Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина,
Саратов, Россия

Д. В. Леонов, Н. Л. Левкина, Т. П. Устинова

Повышение конкурентоспособности промышленной продукции, в том числе из полимерных материалов, является одной из актуальных задач отечественной экономики, для решения которой эффективно применение направленного регулирования свойств полимеров.

В работе предложена модификация волокнообразующего полиамида-6 путем введения 1% электрохимически окисленного графита на стадии синтеза полимера методом катионной полимеризации [1, 2].

Использование окисленного графита, представляющего собой соединение, получаемое внедрением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов кислот, обусловлено близкой к температуре синтеза полиамида-6 температурой терморасширения. Модифицированный полимер по своим технологическим свойствам практически соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к волокнообразующему полиамиду-6 (рисунок).



Технологические свойства модифицированного полиамида-6

При этом полиамид-6, модифицированный окисленным графитом, отличается наличием непрерывной углеродной фазы, образующейся в результате терморасширения электрохимически окисленного графита [3], что оказывает влияние на его функциональные свойства (таблица).

Функциональные свойства модифицированного полиамида-6

Показатель / Материал	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см 10 ¹⁰	Коэффициент теплопроводности, Вт/м*К	Коэффициент трения	Мнимый коэффициент трения*
ПА-6	3,68	0,098	0,30	0,34
ПА-6 + 1 % ОГ	1,10	0,134	0,17	0,18

* - показатель износостойкости.

Изучение функциональных свойств модифицированного окисленным графитом полиамида-6 показало снижение значения удельного объемного электрического сопротивления у графитонаполненного материала в 3 раза по сравнению с немодифицированным полимером, повышение коэффициента теплопроводности полиамида-6 – на 35,7%, а также двукратное снижение коэффициента трения модифицированного полимера.

Таким образом, оценка технологических и функциональных свойств модифицированного электрохимически окисленным графитом волокнообразующего полиамида-6 свидетельствует о снижении его электризуемости, повышении теплопроводности и улучшении трибологических характеристик.

Литература

1. Леонов Д. В., Левкина Н. Л., Устинова Т. П. Выбор состава и комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом // Журнал прикладной химии, 2015. – Т. 88, № 6. – С. 957–962.
2. Заявка на патент РФ № 2017121713 Способ получения композиционного материала на основе полиамида. – Заявл. 16.05.2018 (положительное решение о выдаче патента на изобретение).
3. Леонов Д. В. И др. Изучение структурных особенностей полиамида-6, модифицированного окисленным графитом // Перспективные материалы, 2018. – № 6. – С. 40–45.

ВЛИЯНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ НА КАЧЕСТВО ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВНИЛИДЕНФТОРИДА И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. А. Новикова, И. И. Осовская

Получение сополимера ВДФ-ГФП проводили методом растворной полимеризации [1]. Результаты исследований физико-химических свойств фторкаучука ВДФ-ГФП показали полное отсутствие летучих компонентов и

свободной воды в исследуемых образцах [2, 3]. Водопоглощение каучука определяли весовым методом, выдерживая образцы в замкнутой камере до равновесной влажности. В работе выявлены оптимальные условия растворения сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена (ВДФ-ГФП) в органических растворителях, дана сравнительная характеристика влияния аминных отвердителей *m*-ксилилендиамина (КДА) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) на свойства покрытий. Для оценки влияния вулканизирующих агентов на свойства покрытий на основе сополимера ВДФ-ГФП, были изготовлены пленки из отвержденного фторкаучука. Поскольку КДА и АГМ-9 являются сильными нуклеофильными реагентами и основаниями, они взаимодействуют с атомом фтора дифторметиленовой группы при комнатной температуре [4]. Это является большим преимуществом по сравнению с перекисным отверждением фторкаучуков при температуре 160–200 °С [5, 6]. Обзор литературы и патентный поиск показали, что, наиболее распространенными являются *трет.*бутилпероксипивалат, перфторциклогексаноилпероксид, *бис*-(перфторпропионил)пероксид [7, 8]. Существует мнение, что смеси, содержащие перекисные отвердители подвержены подвулканизации, ухудшающей свойства конечного продукта, что связано с нерегулярностью пространственной сетки. В результате возникает необходимость дополнительного введения в состав композиции замедлителя подвулканизации. В работе предложена схема взаимодействия сополимера ВДФ-ГФП с изучаемыми отвердителями. Неподеленная пара электронов атома азота КДА атакует атом углерода дифторметиленовой группы, имеющий некоторый положительный заряд вследствие поляризации связи С-С. Выделяющийся HF образует соль с аминогруппой вулканизирующего агента. Затем КДА реагирует с дегидрофторированным каучуком, замещая атом фтора. На следующих стадиях вулканизации реагирует вторая аминогруппа сшивающего агента с образованием сшивки. Вулканизация сополимера ВДФ-ГФП отвердителем АГМ-9, вероятно, протекает аналогичным образом. На основании опытных данных было выявлено, что пленки из отвержденного фторкаучука ВДФ-ГФП, полученные с использованием АГМ-9, обладают повышенными механическими характеристиками и меньшим водопоглощением. Пленки, отвержденные КДА, имеют более низкие механические показатели и высокое водопоглощение. Исследования показали, что при вулканизации с помощью АГМ-9 необходимо использовать достаточно чистые растворители. Присутствие избыточного количества воды в растворе полимера может вызвать преждевременную поликонденсацию отвердителя и превращение его в полимер.

Литература

1. Патент РФ № 2432366. Низкомолекулярные тройные сополимеры винилиденфторида и мономера, содержащего фторсульфатную группу / Г. А. Емельянов и др. – Заявл. 09.04.2010. – Опубл. 27.10.11. – Бюл. № 30.

2. Осовская И. И., Новикова А. А. Исследование набухания сополимера тетрафторэтилена с пропиленом в органических растворителях // Современные научные исследования и разработки, 2017. – № 7. – С. 259–260.

3. Левич В. Е. и др. Разработка и оптимизация технологического процесса получения хлоркаучука // Химические волокна, 2015. – № 4. – С. 85–88.

4. Нудельман З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. – М.: РИАС, 2007. – 384 с.

5. Patent USA № 4487882. Fluoroelastomer Composition / Y. Ueta, S. Kawachi, K. Hosokawa. – Опубл. 11.12.1984.

6. Patent USA № 4550132. Peroxide-Curable Bromine-Containing Fluoroelastomers Containing a Sulfone / D. R. Capriotti. – Опубл. 29.10.85.

7. Патент РФ № 2251554. Способ получения сополимеров тетрафторэтилена / Н. Н. Логинова и др. – Заявл. 22.10.2003. – Опубл. 10.05.2005. – Бюл. № 13.

8. Чапуркин В. В. и др. Вулканизация фторэластомеров // Известия Волгоградского государственного технического университета, 2016. – № 4. – С. 88–91.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТИРУЮЩИХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ НА ОТРАЖАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЭФИРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В. А. Зверева, И. И. Осовская

Одной из тенденций современного лакокрасочного производства является широкое использование порошковых красок, имеющих ряд экологических, экономических и технологических преимуществ перед традиционными жидкими материалами. Покрытия из порошковых красок широко применяются в различных отраслях промышленности – в строительстве, в нефтегазовой индустрии, в медицине, для окрашивания товаров народного потребления.

Целью данного исследования является снижение блеска лакокрасочных покрытий, обусловленное рассеянием отраженного света на оптических неровностях поверхностей покрытий, которые влияют на эксплуатационные характеристики. Одним из способов создания таких микронеровностей является введение в состав порошковой краски специальных матирующих отвердителей. Краску получали методом смешения компонентов в расплаве, размалывали на центробежно-ударной мельнице компании Vilitek (число оборотов ротора 2500 об/мин, классификатора 1500 об/мин, размер получаемых

частиц составил 2,5 мкм). Краску наносили на предварительно обезжиренную металлическую пластину методом электростатического напыления в лабораторно-распылительной камере при напряжении 50 кВ. Частицы порошка с отрицательным зарядом притягиваются к положительно заряженной пластине, которую помещали в лабораторный термощкаф (Т 180 °С, время отверждения покрытия 15 мин). Визуально проводилась оценка внешнего вида покрытия: цветовой однородности, гладкости, наличия механических включений. Измерение блеска покрытия проводилось на блескомере фирмы ВУК и составило 96% глянца. По ISO 2813 полученное покрытие относится к категории глянцевых. Для снижения степени блеска покрытия в состав порошковой краски вводили специальный матирующий отвердитель Casamid 2228 в количестве от 0 до 40%. Определяли блеск и физико-механические показатели полученных покрытий: прочность при растяжении на приборе пресс Эриксона, ГОСТ 29309-92; прочность покрытия при ударе на приборе У-2М, ГОСТ 4765-73. Полученные результаты измерений представлены в таблице.

Блеск и физико-механические показатели полученных покрытий

Концентрация матирующего отвердителя, % масс	Характеристика уровня блеска покрытия, ISO 2813	Блеск, %	Физико-механические свойства	
			Прочность при растяжении, мм	Прочность при ударе, см
3,6	11–35	12,5	8	100
5,0	6–10	10	8	100
5,8	0–5	5	8	100

Как видно из таблицы, введение в состав порошковой полиэфирной краски матирующего отвердителя позволяет снизить блеск покрытия. Дальнейшие исследования мы связываем с получением покрытий с применением более эффективных модифицированных отвердителей и изучением механизма их взаимодействия с различными пленкообразующими компонентами ЛКМ.

Литература

1. Яковлев А. Д. Порошковые краски и покрытия. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
2. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Технология покрытий. – СПб: Химиздат, 2001. – 256 с.
3. Брок Т. И., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 548 с.
4. Korf C. Report of Powder Coatings. – Braintree; R.H. Chandler Ltd., 1976. – 162 p.
5. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. – СПб.: Химиздат, 2010. – 448 с.
6. Краски, покрытия и растворители / Под ред. Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ. под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.

7. Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S. P. Organic Coating. Science and Technology. – J. Wiley&Sons, York, 1992. – 544 p.

8. Прокопчук Н. Р., Кухта Т. Н. Технология получения и состав порошковых полиэфирных красок // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология, 2015. – № 4. – С. 139–145.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛПЕРОКСИДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФТОРОПЛАСТОВ Ф-4СФ И ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ

¹Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

О. С. Базанова¹, А. С. Одинокоев¹, Н. В. Пеганова^{1,2}

Материалы на основе функционализированных перфторированных полимеров с полимерными протонпроводящими мембранами с высокой химической и термической стойкостью, катионной селективностью, низким электрическим сопротивлением, высокой механической прочностью используются для создания полимерных катализаторов, сорбентов и высокоэффективных источников тока. Наибольшее практическое значение для производства ионообменных мембран (ИОМ) имеет фторопласт Ф-4СФ, получаемый радикальной сополимеризацией из раствора тетрафторэтилена и перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (ФС-141) [1]. При изучении синтеза сульфосополимеров установлено, что регулированием состава и концентраций мономеров и инициаторов можно получать ИОМ с заметно отличающимися друг от друга заданными характеристиками.

Важным параметром, от которого зависит структура и прочность полимера для ИОМ, является инициатор полимеризации. Он должен быть весьма реакционноспособным, что приводит к соблюдению особых предосторожностей при его изготовлении, хранении и транспортировке. Применяющийся в настоящее время инициатор полимеризации бис(перфторциклогексаноил)пероксид требует отдельного аппаратного оформления и индивидуальной технологической линии.

В связи с этим были проработаны технологические схемы отбора в реальном производстве сульфотетрафторангидридов – промежуточных продуктов и перерабатываемых отходов синтеза ФС-141 – разветвленных перфторированных ангидридов линейного строения. На основе этих ангидридов впервые синтезированы и идентифицированы физико-химическими методами пероксиды (ПФДАП), пригодные для участия в процессе сополимеризации в качестве инициаторов:

- бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпента-ноил)пероксид,
- бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил)пероксид,
- бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканоил)пероксид.

Последний из перечисленных в настоящее время является неперерабатываемым отходом, поэтому использование этих полупродуктов-мономеров перспективно не только в связи с возможностью получения полимеров более регулярного строения, но и с уменьшением логистической нагрузки на производство, и как переработка отходов.

Каждый из впервые полученных ПФДАП был испытан в качестве инициатора синтеза фторопласта Ф-4СФ для получения продукта-полимера и ИОМ на его основе.

Мембраны, полученные с использованием новых перфтордиацилпероксидов, были испытаны на прочность и проводимость. Оказалось, что они не уступают, а в некоторых случаях и превосходят характеристики одной из самых востребованных ныне существующих мембран для производства топливных элементов Nafion [2, 3], производимой американской компанией «Du Pont», занимающей одно из ведущих мест в мире в разработке и производстве ИОМ.

Литература

1. Одинокоев А. С. и др. Фторопласт Ф-4СФ – синтез, свойства, применение // Fluorine Notes, 2011. – Т. 75, № 2. – С. 1–2.
2. Ярославцев А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны // Высокмолекулярные соединения. Серия А, 2013. – Т. 55, № 11. – С. 1367–1367.
3. Примаченко О. Н. и др. Взаимосвязь морфологии, наноструктуры и прочностных свойств перфторированных протон-проводящих мембран типа AQUIVION®, полученных методом полива из раствора // Журнал прикладной химии, 2018. – Т. 91, № 1. – С. 110–114.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ АЗОМЕТИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА МЕМБРАНЕ NAFION

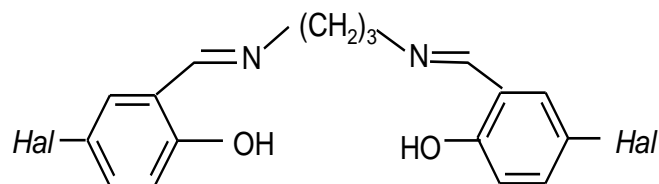
Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

Н. А. Лапатин, А. Н. Борисов, В. Н. Пак

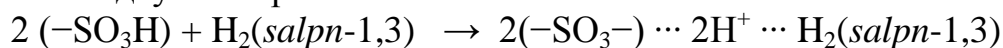
Мембраны Nafion относятся к классу пористых полимеров, в каркасе которых, состоящем из фторуглеродных и эфирных цепей, формируется не-

прерывная система наноразмерных каналов и полостей, «обрамленных» связанными сульфогруппами [1, 2]. Доступность внутреннего пространства для жидкостей и газов в сочетании с высокой активностью функциональных групп $-\text{SO}_3\text{H}$ и прозрачностью мембран в широком спектральном диапазоне определяют возможности их направленного модифицирования с целью получения оптических материалов.

Пленочные люминофоры получены путем сорбции перфторсульфоновой мембраной $\text{N,N}'$ -бис(салицилиден)-1,3-пропилендиамин и его хлор- и бромпроизводных, охарактеризованных ранее [3, 4], из растворов в этаноле. Структура азометиновых оснований ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$):

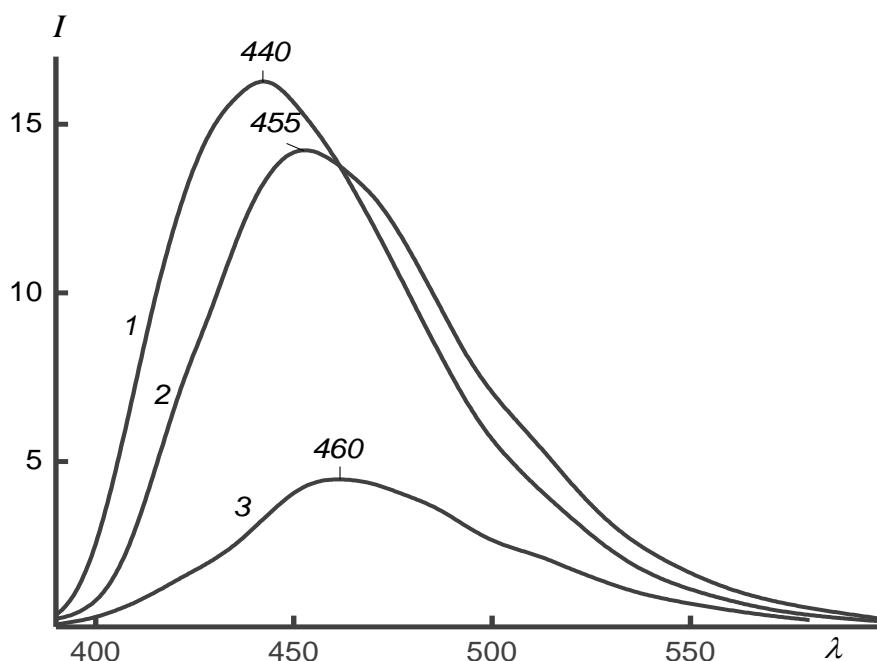


Устойчивое закрепление молекул осуществляется за счет переноса электронной плотности с атомов азота на протоны сульфогрупп мембраны с образованием двух «якорных» связей:



Отражением протонирования служат длинноволновые смещения спектров поглощения оснований в мембране относительно их состояния в растворах. Согласованные значения сдвигов полос слабо зависят от присутствия атомов Hal в молекулах, что служит указанием на основную роль азометиновых ($\text{HC}=\text{N}-$) фрагментов в сорбции. Перенос электронной плотности с атомов азота на протоны сульфогрупп сопровождается закономерным упрочнением связей $\text{N}=\text{C}$, вызывая при этом частичное ослабление π -взаимодействий в арильной части оснований. Сближение связывающих и разрыхляющих состояний $\pi_{(\text{C}=\text{C})}$ определяет наблюдаемое красное смещение спектров поглощения молекул в мембране.

Обнаружить флуоресценцию рабочих 10^{-4} моль·л $^{-1}$ растворов оснований не удастся, тогда как спектры модифицированных ими мембран регистрируются вполне надежно (рисунок). С присутствием в молекулах атомов Hal связаны небольшие смещения полос флуоресценции. При этом в случаях $\text{H}_2(\text{salpn-1,3})$ и $\text{H}_2(5\text{Cl-salpn-1,3})$ наблюдается близкая интенсивность свечения, несмотря на значительное различие содержания молекул в мембране. Менее яркое спектральное проявление связанной формы $\text{H}_2(5\text{Br-salpn-1,3})$ можно предварительно отнести к переносу части энергии возбуждения на низкочастотные колебания связи $\text{C}-\text{Br}$.



Спектры флуоресценции мембран, модифицированных азометиновыми основаниями $H_2salpn-1,3$ (1), $H_2(5Cl-salpn-1,3)$ (2), $H_2(5Br-salpn-1,3)$ (3)

Поляризация молекул в мембране определяется реакционной способностью азометиновых ($HC=N-$) фрагментов, что дает основание считать их ответственными за наблюдаемую флуоресценцию. Возбуждение электронов приводит к заселению разрыхляющих уровней $\pi^*_{(N=C)}$ и сопровождается значительным локальным ослаблением $N=C$ связей. Временем, необходимым для их релаксации, с высокой вероятностью определяется задержка электронов в возбужденном состоянии и последующее высвечивание. В этом смысле π^* -состояния арильной части молекул оказываются короткоживущими и не проявляются в условиях съемки спектров, поскольку энергия возбуждения распределяется по кольцу сопряжения, не вызывая серьезного возмущения его структуры. В целом полученные пленочные композиты обеспечивают флуоресценцию в фиолетово-синей области спектра и могут найти применение в устройствах светотехники.

Литература

1. Mauritz K. A., Moore R. B. State of understanding of Nafion // Chemical reviews, 2004. – V. 104, № 10. – P. 4535–4586.
2. Kristensen M. B. et al. Tuning the ion channel network of perfluorosulfonated membranes via a facile sacrificial prophen approach // Journal of Membrane Science, 2018. – V. 545. – P. 275–283.
3. Evans R. C., Douglas P., Winscom C. J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes // Coordination chemistry reviews, 2006. – V. 250, № 15–16. – P. 2093–2126.

4. Свирихин М. С., Пузык М. В., Борисов А. Н. Спектрально-люминесцентные свойства N, N'-бис(5-бромсалицилиден)-1, 3-пропиленди-амина и комплекса цинка на его основе // Оптика и спектроскопия, 2016. – Т. 121, № 3. – С. 371–376.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

Энгельсский технологический институт (филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина), Энгельс, Россия

М. С. Испинкова, С. А. Мокрецова, Е. В. Бычкова

Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна широко используются в текстильной промышленности, в производстве изделий технического назначения, углеродных волокон, их применяют как армирующие системы при получении композитов. Существенным недостатком ПАН волокнистых материалов является их легкая воспламеняемость и горючесть (температура воспламенения составляет 250 °С, кислородный индекс (КИ) – 18%об.).

В данном исследовании для снижения горючести ПАН волокнистых материалов применялась огнезамедлительная система (ОГЗС), состоящая из водного раствора смеси фосфор-, хлорсодержащего органического соединения (КГ-1), тетрафторборат аммония (ТФБА) и фосфорной кислоты (ФК). Количество ТФБА, вводимое в модифицирующую ванну варьировалось от 10 до 25%масс., содержание КГ-1 – от 5 до 25%масс., а количество фосфорной кислоты было взято 0,5%масс. от массы исходного волокна.

Для оценки влияния используемой ОГЗС на процесс термолиза ПАН волокна применяли метод термогравиметрического анализа (ТГА). Установлено, что процесс циклизации исходного волокна начинается в интервале температур 230–270 °С. При увеличении температуры преобладающими становятся процессы деполимеризации, при этом повышаются потери массы и скорость потери массы волокна (табл. 1).

Модификация ПАН волокна исследуемыми составами ОГЗС приводит к сдвигу начальных температур циклизации в область более низких значений, снижению энергии процесса циклизации, уменьшению общего количества выделяемых продуктов, возрастанию карбонизованных структур. При этом в процессе термолиза вследствие модификации ПАН волокна также установлено и снижение скорости потерь массы волокна.

Таблица 1. – Влияние ОГЗС на термодеструкцию ПАН волокна

Образец	Основные стадии деструкции		Потери массы образца, %, при температурах, °С								Энергия активации, кДж/м ²
	$\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$ °С	$\frac{m_n - m_k}{m_{max}}$ %	100	200	300	400	500	600	700	800	
ПАН	$\frac{230-270}{250}$	$\frac{2,1-20}{16}$	1	2	21	29	38	60	80	95	130,0
ПАН+15КГ1+0,5ФК	$\frac{220-265}{260}$	$\frac{4-7,5}{6}$	1	3	9	15	24	36	46	58	118,0
ПАН+5ТФБА+15КГ1+0,5ФК	$\frac{200-230}{220}$	$\frac{10-15}{14}$	2	10	18	25	34	41	50	61	74,2

Изменения, происходящие в процессе термолиза волокон, влияют на их горючесть. Образцы модифицированных ПАН волокон, содержащих в своем составе одновременно замедлители горения КГ-1 и ТФБА, не загораются при поджигании их на воздухе и при воздействии пламени обугливаются. Потери массы образцов при поджигании на воздухе составляют 8–10% для составов ПАН+15КГ-1+5ТФБА и ПАН+15КГ-1+5ТФБА+0,5ФК (табл. 2).

Таблица 2. – Показатели горючести волокнистых материалов

Состав, % масс.	Δm , %	Время самостоятельного горения, с	Характер горения	КИ, % об.
ПАН	98	40	горит	18
ПАН+15КГ-1	26	40	Загорается через 13 с, потух, коксообразование	21
ПАН+25КГ-1	15	20	Загорелся через 13 с, дымообразование	23
ПАН+15КГ-1+0,5ФК	21	0	Дымообразование, образец не горит	26/26*
ПАН+10ТФА+0,5ФК	15	40	Через 34 с загорелся, потух	23
ПАН+25ТФБА+0,5ФК	10	40	Через 17 с загорелся, потух	23
ПАН+15КГ-1+5ТФБА	10	0	Дымообразование, образец не горит	25/25*
ПАН+15КГ1+5ТФБА+0,5ФК	8	0	Дымообразование, образец не горит	28/28*

* в знаменателе значения КИ образцов, подвергнутых мокрым обработкам.

КИ модифицированных волокон увеличивается в сравнении с КИ исходного волокна, причем состав ПАН+15КГ-1+5ТФБА+0,5ФК по значению данного показателя относится к трудносгораемым материалам. Установлено, что огнезащитный эффект на волокне сохраняется после промывок, что может свидетельствовать о химическом взаимодействии между компонентами ОГЗС и ПАН волокном.

Таким образом, результаты, полученные методом ТГА и исследования на горючесть, свидетельствуют об иницирующем влиянии ОГЗС на процесс термолиза и горения ПАН волокон, обеспечивающего получение материалов с пониженной горючестью.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОХРОМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НАФТОПИРАНА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. В. Смирнова, И. И. Осовская, В. И. Лейман

Целью данного исследования является возможность усиления фотохромного эффекта для создания полимерных композиций с улучшенными фотохромными характеристиками: высокой светочувствительностью, фотостабильностью, расширением рабочего диапазона длин волн и увеличением интенсивности потемнения. В качестве полимерной матрицы использовали полиметилметакрилат (ПММА), обладающий высокой оптической прозрачностью и механической прочностью, которая, как и физико-химические свойства определяются его структурой, наличием функциональных групп, препятствующие упорядоченному расположению макромолекул и формированию кристаллических образований [4]. Получены основные физико-химические свойства ПММА. Плотность ПММА – 1,3 г/см³, измерялась пикнометрическим методом. Молекулярная масса определялась вискозиметрическим методом, растворитель дихлорэтан. Молекулярная масса ПММА – 900000. Температура размягчения 130 °С. Определены показатель преломления при 20 °С – 1,48, прозрачность – 92%.

Выбор растворителя проводили, учитывая его совместимость с матрицей и пигментом и время растворения. Предварительный выбор монорастворителей для полимера не дал хороших результатов в связи с длительным временем растворения. По этой причине оптимизацию выбора растворителей для данных полимеров проводили по методу Хансена [5]. По методу Хансена были определены растворители. Для ПММА это 1,2-дихлорэтан (время растворения 12 мин) и смесь растворителей ацетон – хлороформ (время растворения 7 мин). Из растворов ПММА и пигмента получены пленки методом

напыла. Блеск при 60° составил 112%. Как известно, высокий показатель блеска гарантирует необходимую атмосферостойкость, отражательную способность, гигроскопичность и малую загрязняемость. Толщину пленок поддерживали в размере 100–200 мкм. Установлены оптимальные условия получения полимерной пленки: растворитель смесь ацетон-хлороформ, температура растворения – 90 °С, концентрация раствора ПММА – 7%, содержание пигмента – 2% от массы абсолютно сухого полимера – определялась наложением двух плёнок, с последующей обработкой лазером с длиной волны 405 нм. Оптимальное количество пигмента определялось по отсутствию изменения окраски второй плёнки. Оптимальная толщина плёнки 0,6 мм.

Анализ экспериментальных данных, полученных на Specord M40, показал, что при УФ-облучении вид кривой кинетики потемнения и релаксации дополнительного поглощения пленки с добавлением нафтопирана «желтого» мало зависит от длины волны излучения, отличие состоит только в величине максимального потемнения. Сравнительные данные по кинетике потемнения и релаксации дополнительного поглощения при УФ-облучении показали, что наибольший эффект потемнения наблюдается у плёнки, растворителем которой являлась смесь ацетон-хлороформ, максимум собственного поглощения желтого нафтопирана находится в УФ-области спектра и начинается при 375 нм. При УФ-облучении пленки возникает дополнительное поглощение в видимой области спектра с максимумом при 470 нм.

Детальное рассмотрение оптической плотности и коэффициента пропускания полученных плёнок в видимой области проводили на спектрометре ЮНИКО 1201. Добавление пигмента снижает коэффициент пропускания и увеличивает оптическую плотность полимерной плёнки. Снижение прозрачности плёнки с пигментом обусловлено частичным поглощением светового потока пигментом.

Вывод

Полученные свойства ПММА показывают эффективность выбранного полимера для фотохромных композиций. Наличие пигмента оказывает влияние на оптические свойства полученной плёнки также и в видимой области, без облучения УФ. На основании полученных данных сделан вывод о структуре нафтопирана. Показано, что заместителями в бензольных кольцах являются метильные и пропильные группы.

Литература

1. Сафонов В. В. Фотохимия полимеров и красителей. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 415 с.
2. Осовская И. И. и др. Влияние матриц на фотохромный эффект полимерных композиций // Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2017. – № 2. – С. 33–38.
3. Смирнова А. В. и др. Влияние матриц на фотохромный эффект композиций // Вестник ТвГУ, серия «Химия», 2017. – № 2. – С. 26–36.

4. Смирнова А. В. и др. Полиметилметакрилат – матрица для фотохромной композиции // Научное содружество «Сиентия». Scientia. Химия. Биология. Медицина, 2016. – № 2. – С. 39–42.

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ОПТИКОВОЛОКОННЫХ КАБЕЛЕЙ

¹Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, Россия

²S&H Technology, Санкт-Петербург, Россия

³PPG Industries, Липецк, Россия

О. Э. Бабкин¹, Л. А. Бабкина², О. С. Айкашева³, В. В. Ильина¹

Технология производства оптического волокна во многом определяет уровень развития инфокоммуникаций. Оптический кабель – основное средство передачи сигнала, и его вклад в качество транслируемой информации не оценим. Несмотря на кажущуюся простоту, технология производства волоконной оптики имеет свои нюансы, связанные как с реализацией процесса вытяжки нити стекловолокна, так и с покрытием нити полимерными защитными слоями. Однозначно, процесс получения оптического волокна можно рассматривать как высокотехнологичное производство, с высокой долей наукоемкой составляющей, в первую очередь – химической технологии переработки полимеров и композитов.

Оптическое волокно представляет собой световод (нить стекловолокна) в полимерной оболочке, которая является его неотъемлемой частью. Во-первых, благодаря наличию непрозрачного полимерного покрытия на стекловолокне и происходит непосредственно передача сигнала – она обеспечивает отражение сигнала внутри световода. Во-вторых, покрытие защищает хрупкую стеклянную нить от механических повреждений. Учитывая вклад полимерного покрытия в формирование качества оптического волокна, вполне обосновано наличие комплекса требований к его характеристикам, основными из которых являются:

- высокая адгезия покрытия к стекловолокну,
- достаточная твердость,
- эластичность, обеспечивающая возможность многократных перегибов.

Оптимальным материалом покрытий оптического волокна являются фотополимерные акриловые композиции, характеризующиеся широким спектром применения благодаря набору обеспечиваемых физико-механических и защитных свойств формируемых из них покрытий [1–3].

Из реализуемых в настоящее время технологий получения полимерного покрытия на стеклянном световоде особый интерес вызывают технологии

ультрафиолетового отверждения (УФ-отверждения). При этом стоит отметить, что в настоящее время наблюдается переход технологии от создания однослойных покрытий к двухслойным. Ранее неплохо зарекомендовавшие себя однослойные покрытия на основе эпоксиакрилатов предлагается заменить на более функциональные двухслойные уретанакрилатные покрытия. Переход технологии предопределен необходимостью более эффективной защиты поверхности световода от химических и механических воздействий. При этом необходимо обеспечить сопротивляемость покрытия к продавливающим и истирающим нагрузкам (жесткость покрытия) и одновременно сохранить его амортизирующую функцию (мягкую упругость) для предотвращения сдавливания волокна и образования механических микроизгибов. Поставленные задачи можно решить варьированием рецептурного состава композиций, учитывая основные закономерности процесса фотополимеризации и специфику его реализации для различных иницирующих систем [4–7].

В работе рассмотрено влияние рецептуры исходной фотополимерной композиции (в триаде – олигомер, активный разбавитель, фотоинициатор) на физико-химические и физико-механические характеристики формируемых на стекловолокне слоев. Для оценки параметров формируемого покрытия использованы современные высокоинформативные методы исследования: спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия, динамический механический анализ.

Литература

1. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Ильина В. В. Особенности технологии нанесения УФ-отверждаемых композиций на оптическое волокно // ЛКМ и их применение, 2017. – № 12. – С. 12–15.
2. Бабкин О. Э. и др. Характеристики фотополимерных покрытий оптоволоконных кабелей // ЛКМ и их применение, 2018. – № 5. – С. 37–39.
3. Бабкин О. Э. и др. Проблемы адгезионной прочности толстослойных покрытий ультрафиолетового отверждения // ЛКМ и их применение, 2018. – № 1–2. – С. 18–20.
4. Бабкин О. Э. и др. Рецептурные особенности создания LED-отверждаемых композиций // ЛКМ и их применение, 2016. – № 3. – С. 42–47.
5. Силкина А. Ю. и др. Влияние активного разбавителя на защитные покрытия УФ-отверждения // ЛКМ и их применение, 2012. – № 7. – С. 42–46.
6. Бабкин О. Э., Жданова А. В. Влияние соотношения полярных и неполярных групп в мономерах на свойства УФ-отверждаемого защитного покрытия // ЛКМ и их применение, 2016. – № 5. – С. 46–48.
7. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Ильина В. В. Роль активных разбавителей жидких фотополимеризующихся композиций в регулировании свойств получаемых покрытий // Химическая технология, 2016. – № 11. – С. 498–502.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Энгельсский технологический институт (филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина), Энгельс, Россия

**А. В. Яковлев, В. Н. Целуйкин, А. С. Мостовой, В. В. Краснов,
Е. В. Яковлева, Л. А. Рахметулина**

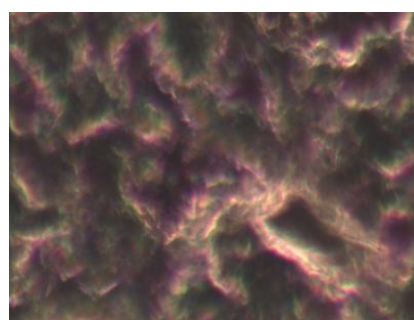
В последнее время одним из перспективных направлений в области углеродных материалов является разработка и усовершенствование методов получения и исследования графена и графеновых препаратов. На сегодняшний день получение графена осуществляется путем расщепления графитовых структур на монослои и пачки углеродных слоев. Интеркалирование графита осуществляют химическим и электрохимическим способами. При анодной обработке частицы окисленного графита (ОГ) обнаруживают структуру расслоенного на отдельные пачки углеродного кластера. При последующем терморасширении они расщепляются с образованием терморасширенного графита (ТРГ). Насыпная плотность ТРГ может достигать 0,6–0,8 г/дм³, что свидетельствует о наличии в пачках графита всего 6–10 графеновых слоев. На основе ОГ, синтезированного электрохимическим способом в 83%-м растворе H₂SO₄, получали спиртовую суспензию с содержанием твердой фазы (коллоидный графит) порядка 6%. Для получения мультиграфитовых пленок толщиной от 0,1 мкм до 3 мкм основу (стекло, сталь, алюминий, титан, гидратцеллюлоза) обмакивали в полученную суспензию и получали на поверхности углеродное покрытие с высокой адгезией. Пленки формировали самоорганизацией в процессе сушки при 80 °С. Для получения пленок коллоидного графита без основы и введения связующего, исходную суспензию коллоидный графит – C₂H₅ОН фильтровали через полипропиленовое фильтрополотно. Сформировавшаяся на поверхности фильтра углеродная пленка сушится при температуре 20–25 °С в течение ≈ 2 ч, после чего легко отделяется от основы с образованием структуры с фактурой графитированной бумаги (рисунок). Толщина материала порядка 40 мкм.

При совместном электроосаждении металлов с различными дисперсными частицами получают композиционные электрохимические покрытия (КЭП). Включение частиц в металлическую матрицу приводит к структурным изменениям, что сказывается на функциональных свойствах электролитического осадка. Перспективными дисперсными материалами композиционных покрытий, улучшающими их эксплуатационные характеристики, являются графен и его производные. Значения коэффициента трения скольжения f для КЭП на основе никеля, модифицированных производными графе-

на, снижаются вдвое по сравнению с никелевыми гальванопокрытиями без дисперсной фазы.



a



б

**Микрофотографии пленки коллоидного графита:
а – увеличение 100, б – увеличение 1000**

Проведенные исследования показали возможность использования малых добавок графена для повышения эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов. В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола, полученная на основе бисфенола F, марки ВFE-170. В качестве отвердителя холодного отверждения применялся УП 606/2 в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера. Для повышения равномерности распределения графена, а также активации его поверхности и связующего применяли ультразвуковое диспергирование. Установлено, что введение графена приводит к существенному возрастанию физико-механических характеристик эпоксидных композитов на его основе. Наиболее эффективным является содержание графена в количестве 0,1 масс.ч., при этом достигаются максимальные прочностные характеристики: прочность при растяжении возрастает на 63%, модуль упругости при растяжении возрастает на 12,5%, прочность при изгибе возрастает на 22%, модуль упругости при изгибе возрастает на 30% по сравнению с немодифицированным композитом, при этом следует отметить повышение эластических свойств, относительное удлинение при растяжении возрастает более чем в 2 раза (таблица).

Свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс.ч, отвержденной 10 масс.ч. УП 606/2	G_p , МПа	E_p , МПа	ε , %	$G_{из}$, МПа	$E_{из}$, МПа
Исх. смола	38±1,8	2204±88	3±0,10	107±5,5	1683±68
0,01Графен	56±2,8	2260±91	5±0,10	124±6,0	1850±74
0,1 Графен	62±3,1	2480±99	7±0,15	131±6,2	2189±88
0,5 Графен	46±2,3	2678±105	5±0,10	120±6,0	2581±100

Примечание: G_p – прочность при растяжении; E_p – модуль упругости при растяжении; ε – относительное удлинение; $G_{из}$ – прочность при изгибе; $E_{из}$ – модуль упругости при изгибе.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность электрохимического синтеза графеновых структур, а также их практического применения для создания композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОКОМПОЗИЦИОННОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО МАТЕРИАЛА

¹Балаковский инженерно-технологический институт (филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»), Балаково, Россия

²Энгельсский технологический институт (филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина), Энгельс, Россия

³Обнинский институт атомной энергетики (филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»), Обнинск, Россия

Н. А. Щербина¹, В. А. Таганова¹, Е. В. Бычкова², Л. Н. Комарова³

Предъявляемые на сегодняшний день требования экобезопасности к полимерным материалам и расширение областей их использования создают предпосылки получения биокomпозиционных материалов. Наиболее перспективной матрицей для таких материалов является 2-гидроксипропионовая (молочная) кислота, уникальные возможности которой проявляются в результате модификации неорганическими минеральными наполнителями нанометрического размера. Особенно ценно сочетание в данном полимере таких свойств как биоразлагаемость и биосовместимость [1].

Целью данной исследовательской работы является разработка и исследование наноструктурированного композиционного материала с использованием слоистого природного минерала из класса метасиликатов. Объектами исследования являются биоразлагаемое связующее 2-гидроксипропионовой (молочной) кислоты и микроармирующий наполнитель природного минерала из класса метасиликатов. Наличие щелочного рН у наполнителя природного происхождения вызывает отсутствие вредного воздействия на здоровье человека и окружающей среды в целом.

Для исследования структуры и свойств композитов приготовлены образцы в виде пленок. В качестве связующего для приготовления формовочного раствора применяли 5%-й раствор биополимера в хлороформе. Композит получали при постоянном помешивании раствора биополимера в хлороформе с обезвоженным минеральным наполнителем, полученную суспензию отливали тонким слоем в чашки Петри и сушили до полного испарения растворителя при температуре 20–25 °С, в течение 2 сут, снимали с подложки.

Исследование морфологии поверхности и состава образцов проводили методом РЭМ/ЭДРА (растровой электронной микроскопии / энергодиспер-

сионного рентгеновского анализа) на дифрактометре ARL X'TRA «Thermo Fisher Scientific» и микроскопе Aspek Explorer при ускоряющем напряжении электронного пучка 20kV.

Для оценки влияния минерального наполнителя на процесс деструкции биополимера использовали метод термогравиметрического анализа. Проведено термогравиметрическое исследование образцов пленок биокомпозиций с наноструктурирующим наполнителем. Введение в связующее минерального наполнителя способствует повышению термостойкости композиции, при этом наблюдается некоторое смещение всех температур основной стадии деструкции полимера в область более высоких температур [2].

Установлено влияние наполнителя на структуру и свойства биокомпозита: наноструктурированный минерал равномерно распределяется в структуре полимера, увеличивает размеры областей когерентного рассеяния, способствует изменению физико-механических свойств композита [2].

Для оценки биосовместимости наноструктурированного композиционного материала использовали метод оценки цитотоксичности, а также метод культивирования клеток на поверхности материала. В данном случае была использована культура дрожжевых клеток *Saccharomyces cerevisiae* дикого типа, штамм XS 800. Клетки предварительно культивировали на среде Сабуро при 30 °С в течение 6 сут. для выхода их на стационарную стадию роста. Образцы композиционного материала исследовали в двух видах: 1-й – были нарезаны из стержня толщиной 1,5×1,5 мм и имели форму кубиков или параллелепипедов, 2-й – в форме плоских дисков диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм.

Исследование биосовместимости осуществляли методом прямого контакта материала в культуральных чашках Петри диаметром 3,5 см («Orange Scientific», Бельгия). Все работы с культурой проводили в ламинарном боксе БАВп-01 «Ламинар-С» (ЗАО «Ламинарные системы», Миасс, РФ). Образцы материала помещали на дно чашек. Клетки снимали с твердой питательной среды стандартным способом (при помощи микробиологической петли) и пересеивали в чашки Петри с образцами.

Цитотоксичность композиционного материала оценивали по степени развития колоний дрожжевых клеток на поверхности образцов при их выдерживании в термостате при 30 °С. С помощью инвертированного микроскопа «Биолам-2-1» оценивали форму и размеры клеток, структуру колоний, количество образованных колоний. Анализ выживаемости дрожжевых клеток *Saccharomyces cerevisiae* дикого типа осуществлен при добавлении в среду кубиков материала и с использованием плоских дисков материала. Выживаемость в обоих случаях достоверно не отличается от контроля, что свидетельствует о низкой токсичности исследуемого композиционного материала.

Следующим этапом исследования предполагается исследование биосовместимости материала *in vivo* на мышах линии Вистар.

Литература

1. Функциональные наполнители для пластмасс / Под ред. М. Ксантоса; пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
2. Щербина Н. А. и др. Исследование структуры и свойств наноструктурированного биоразлагаемого термопластичного композита // Вестник ВГУИТ, 2018. – Т. 80, № 2. – С. 25–28.

ПОЛИВИНИЛСАХАРИДЫ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Е. Ф. Панарин

Поливинилсахариды являются относительно мало изученными классом карбоцепных водорастворимых полимеров. Наличие углеводных фрагментов различного химического строения в боковой цепи и возможность введения дополнительных реакционноспособных групп открывает широкие возможности для использования их в качестве полимеров – носителей биологически активных веществ.

В представленном сообщении рассмотрены методы синтеза винилсахаридов, процессы гомо- и сополимеризации, синтез полимеров различной архитектуры, а также приводятся данные об их физико-химических свойствах и биологической активности, проявляющейся на разных уровнях (молекулярном, клеточном и на уровне макроорганизма).

Поликатионы на основе винилсахаридов взаимодействуют с ДНК, вызывая ее компактизацию, приводящую к формированию наноразмерных структур. Такие структуры перспективны для транспорта генетического материала в клетки в целях биотехнологии и генотерапии. Поливинилсахариды проявляют собственную биологическую активность, они обладают иммуномодулирующими свойствами и в зависимости от химического строения могут быть иммуностимуляторами или иммунодепрессантами. У некоторых из них выявлена противовирусная и антимикробная активность. Способность поливинилсахаридов восстанавливать ионы серебра и стабилизировать, сформированные в процессе восстановления нанодисперсии, открывают возможность создания на их основе новых антисептических средств широкого спектра антимикробного действия.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОЛЛАГЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Г. А. Алексеева, М. П. Васильев

Биосовместимые материалы необходимы для общей и сердечно-сосудистой хирургии (протезов кровеносных сосудов, искусственных клапанов сердца, систем искусственного и вспомогательного кровообращения), ортопедии и стоматологии, разработки лекарственных препаратов нового поколения, сорбентов.

Внедрение их в биомедицинскую практику способствует прогрессу во многих областях медицины и улучшает качество лечения и жизни человека.

Распространенным в медицине природным полимерным материалом является коллаген. Этот фибриллярный белок является одним из основных компонентов соединительной ткани, построен из трех α -спиралей, формирующих правозакрученную тройную спираль – триплет [1].

Достоинством коллагеновых материалов для медицины является отсутствие токсических и канцерогенных свойств, слабая антигенность, достаточная механическая прочность и устойчивость к тканевым ферментам, регулируемая скорость лизиса, способность образовывать комплексы с биологически активными веществами, стимулирующими регенерацию тканей организма.

Анализ специальной литературы показал, что среди лекарственных форм наиболее часто применяются коллагеновые медицинские плёнки, наполненные лекарственными препаратами. Они оказывают местное терапевтическое действие, выгодно отличаются от традиционных лекарственных форм – полосканий, орошений, смазываний, суппозиторий – длительностью действия в организме. Плёнки позволяют значительно уменьшить дозы и расход лекарственных веществ, так как применяют непосредственно в зоне патологии или максимально близко к ней. Малые дозы снижают вероятность проявления токсических и побочных действий лекарственных веществ, иммобилизованных на коллагене [3–5].

Для формирования планарных структур использовали раствор коллагена, диспергированного в 3%-м водном растворе уксусной кислоты. Исходный коллаген в форме сухого препарата исследовали на влажность – 11,4%; зольность – 3,8%; набухание в дистиллированной воде – 976%; растворимость в 3%-м водном растворе уксусной кислоты – 100%; вискозиметрически определяли его молекулярную массу – 348000. Проведена оценка насыпной и поверхностной плотности сухих препаратов коллагена. Изучено изменение молекулярной массы коллагена после его обработки водно-уксуснокислыми растворами, содержащими различные добавки медицин-

ского назначения (хлоргексидин, глицерин, полисорбат, глутаровый альдегид). Исследованы процессы изменения гидродинамических свойств растворов коллагена после его длительного хранения. Оценена кислотность растворов, содержащих различные медицинские препараты и их способность к пленкообразованию. Представлены результаты изучения механических свойств полученных лекарственных пленок. По результатам проведенных исследований разработан и предложен для применения проект медико-технических условий на коллагеновые лекарственные пленки.

Литература

1. Ананьев В. Н. и др. Новая адресная иммобилизация лекарственная форма – Лекарственные желатиновые пленки. – М., 2004. – 345 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ КОМПОЗИТОВ «ПОЛИКОН» НА УГЛЕГРАФИТОВОМ ВОЙЛОКЕ «КАРБОПОН-22»

¹Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия

²Саратовский государственный технический университет
им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

³Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**Е. С. Свешникова¹, Д. В. Терин^{1,2}, М. М. Кардаш²,
Н. А. Кононенко³, Д. В. Амбарнов²**

Композиционные ионообменные волокнистые материалы «Поликон», получают по малостадийной технологии методом поликонденсационного наполнения, когда синтез и формирование полимерных матриц протекает в структуре и на поверхности волокон при повышенных температурах. Сочетание различных видов волокнистых наполнителей и ионообменных матриц позволяет создавать материалы «Поликон» в широком диапазоне эксплуатационных характеристик и физико-химических свойств, при этом наблюдается взаимное эффективное влияние связующего и волокнистого наполнителя [1, 2].

Нами было изучено влияние химической природы и структурных особенностей волокнистой подложки на кинетику и термодинамику процессов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (таблица). Установлено, что химическая природа и структурные особенности волокнистой подложки оказывают влияние на кинетику и термодинамику процессов синтеза и отверждения связующего. Изучение хода реакции на различных волокнистых системах показывает, что суммарные тепловые эффекты реакции поликонденсации на «Карбопон» волокне выше, чем на новолачном фенолформальдегидном волокне (НФФ), наблюдается смещение температурного максимума в область более высоких температур процесса.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии «Поликон К»

Состав	Синтез и отверждение $\frac{T_H - T_K}{T_{MAX}}$, °C	ΔH , Дж/г
Мономеризационный состав (МС)	$\frac{57-105}{87}$	459,0
НФФ волокно+ МС	$\frac{58-89}{84}$	113,9
«Карбопон» + МС	$\frac{62-111}{91}$	423,0

Учитывая, что введение углеродного волокна влияет на формирование полимерной матрицы, необходимо определить степень набухания получаемых материалов, так как набухание является одной из характеристик структуры полимерного каркаса, влияющее на равновесие и кинетику ионного обмена. При введении ионита в неорганическую или органическую жидкость происходит более или менее значительная сольватация противоионов и фиксированных ионов с одновременным увеличением объема, т.е. набуханием полимера. При набухании материалов вследствие гидратации коионов и противоионов, происходит образование гидрофильных пор в волокнистой структуре, которые отвечают за быструю доставку ионов к порам в фазе геля, где происходит ионный обмен, а также за быстрый отвод продуктов.

Набухание ионитов зависит от природы матрицы, количества и степени ионизации функциональных групп, природы противоионов, концентрации внешнего раствора, природы растворителя. Отмечено, что степень набухания катионообменных материалов, сформированных на «Карбопон» наполнителе, на 6–11% выше, чем у материалов получаемых на НФФ волокне, что позволяет говорить об образовании межцепной проницаемости полимерной матрицы, при этом не наблюдается процесса деструкции материала. Высокая степень набухания материалов «Поликон» на углеродном волокне обеспечивает высокую скорость диффузии ионов и течение ионного обмена. Образцы имеют более пористую структуру, их максимальная пористость и площадь внутренней удельной поверхности более чем 2 раза больше, чем у мембран на основе НФФ.

Наиболее перспективно применение разрабатываемых материалов для создания мозаичных и биполярных мембран [3], используемых в методе емкостной деионизации воды.

Литература

1. Ainetdinov D. et al. Smart hybridization of polymeric ion exchange material «Polikon K» based on novolac phenol-formaldehyde fibers by inorganic nanoparticles // Ion transport in organic and inorganic membranes: proceedings International Conference. Krasnodar, 2018. – P. 26–28.
2. Tsyplyaev S. et al. Physicochemical and structural characteristics of anion exchange material «Polikon A» based on novolac phenol-formaldehyde fibers

// Ion transport in organic and inorganic membranes: proceedings International Conference. Krasnodar, 2018. – P. 248–285.

3. Патент РФ № 179768 Биполярная мембрана / М. М. Кардаш и др. – Заявл. 05.10.2017. – Оpubл. 23.05.2018. – Бюл. № 15.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА И ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛО-, ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Энгельсский технологический институт (филиал Саратовского государственного
технического университета им. Ю. А. Гагарина), Энгельс, Россия

**А. С. Мостовой, Н. В. Теслина, К. В. Прокопович,
А. З. Бекешев, Ю. А. Кадыкова**

Большие потенциальные возможности улучшения характеристик композиционных материалов заложены в использовании, как пластификаторов, так и недорогих и эффективных наполнителей [1, 2], в число которых входят дисперсные минеральные наполнители, в частности измельченные диорит, хромит и охра.

Поэтому, основной целью данной работы является повышение физико-химических, деформационно-прочностных свойств и снижение горючести композитов на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 путём введения модификатора полифункционального действия Fyrolflex и дисперсных минеральных наполнителей – диорита, хромита и охры.

Для пластификации эпоксидных композитов в работе использовали Fyrolflex (FF). FF – олигомерный безгалогенный пластификатор с антипиреновыми свойствами. Выбор FF обусловлен наличием в его составе ингибитора горения – фосфора (10,7%), который структурирует эпоксидный полимер при воздействии на него повышенных температур и обеспечивают увеличение выхода карбонизованных структур, что снижает горючесть эпоксидного композита [3].

Введение FF в эпоксидный полимер обеспечивает повышение теплоустойчивости с 86 до 132–156 °С, а так же увеличение термостойкости композита, что проявляется в смещении начальной температуры основной стадии деструкции в область более высоких температур (с 200 до 230 °С), при этом, отмечено повышение выхода карбонизованных структур с 40 до 54%. Также установлено снижение потерь массы при поджигании на воздухе с 78 до 4,7% и возрастании кислородного индекса с 19 до 28% объемных, что переводит материал в класс трудновоспламеняемых.

Вследствие того, что сами диорит, хромит и охра являются термостойкими материалами, то их введение в эпоксидный композит приводит к повышению теплостойкости по Вика со 132 до 160–210 °С, таблица.

Введение изучаемых наполнителей в эпоксидный композит обеспечивает повышение термостойкости композита, что проявляется в смещении начальной температуры основной стадии деструкции в область более высоких температур (с 230 до 240–245 °С), при этом также отмечено повышение выхода карбонизованных структур с 54 до 68–77%, обеспечивающего уменьшение выделения летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что приводит к снижению горючести эпоксидного композита и проявляется в снижении его потерь массы при поджигании на воздухе до 1,2–2,2% и возрастании кислородного индекса с 28 до 30–35% объемных, таким образом, материал относится к классу трудновоспламеняемых.

Физико-химические свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс. ч., отвержденной 15 масс. ч. ПЭПА	T_n , °С	T_k , °С	Выход КС % масс при T_k , °С	$D\Delta m$, %	ККИ, % об.	T_v , °С
100ЭД-20	200	390	40 (390)	78	19	86
100ЭД-20+40FF	230	370	54 (370)	4,7	28	132
100ЭД-20+40FF+50Диорит	245	380	70 (380)	2,2	30	180
100ЭД-20+40FF+100Диорит	245	370	77 (370)	1,8	32	188
100ЭД-20+40FF+50Хромит	240	360	68 (360)	2,0	30	160
100ЭД-20+40FF+100Хромит	242	350	77 (350)	1,7	33	192
100ЭД-20+40FF+50Охра	242	370	69 (370)	2,1	30	170
100ЭД-20+40FF+100Охра	245	370	76 (370)	1,8	32	210

Примечание: T_n , T_k – начальная и конечная температура основной стадии термоллиза; КС – карбонизованные структуры; Δm – потери массы при поджигании на воздухе; КИ – кислородный индекс; T_v – теплостойкость по Вика.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования FF дисперсных минеральных наполнителей (диорита, хромита и охры) для повышения тепло-, термо- и огнестойкости эпоксидных композитов.

Литература

1. Михальченков А. М., Комогорцев В. Ф., Кононенко А. С. Абразивостойкий композит на основе эпоксидной смолы и кварцевого дисперсного наполнителя // Клеи. Герметики. Технологии, 2017. – № 11. – С. 33–38.
2. Сапегина А. Г., Иванова Т. Г., Марьева Е. А. Лигнины в качестве ингредиентов эпоксидных композиционных материалов // Современные наукоемкие технологии, 2017. – № 5. – С. 63–67.

3. Мостовой А. С., Плакунова Е. В., Панова Л. Г. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств // Перспективные материалы, 2014. – № 1. – С. 37–43.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP05133460).

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ МИКРОСФЕРАМИ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Энгельсский технологический институт (филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина), Энгельс, Россия

А. С. Мостовой, А. А. Таганова

Эпоксидные смолы – самые распространенные и универсальные из всего семейства смол, являются одними из лучших видов связующих, применяемых при производстве композитных материалов. Преимуществами эпоксидных смол являются: стойкость к действию галогенов, кислот, щелочей, высокая адгезия к большинству наполнителей и армирующих материалов, хорошие электроизоляционные свойства [1, 4].

В связи с развитием промышленности, созданием новых конструктивных элементов изменяются и требования к эпоксидным композиционным материалам [1–3].

Одним из способов направленного регулирования свойств эпоксидных полимеров, позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, диэлектрических свойств, является введение тонкодисперсных наполнителей [1–4].

В данной работе в качестве пластификатора-антипирена применяли трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), содержащий в составе ингибиторы горения – фосфор и хлор, структурирующие эпоксидный полимер при воздействии на него повышенных температур и обеспечивающие увеличение выхода карбонизованных структур [3], а в качестве наполнителя – микросферы оксида кремния (SiO_2).

Микросферы, применяемые в данной работе, являются аналогами стеклянных микросфер, которые получают промышленными методами, но их стоимость в разы ниже.

Фракционный состав SiO_2 характеризуется бимодальным распределением частиц и представлен частицами с размерами от 0,1 до 100 мкм, со средними размерами частиц 1 и 10 мкм, при этом частицы имеют форму, близкую к сферической, и гладкую внешнюю поверхность.

Основными достоинствами сферических наполнителей являются не-большое отношение площади поверхности к объему, способствующее малой адсорбции связующего, совершенство формы, обеспечивающее хорошее смачивание частиц и равномерное распределение напряжений в материале, высокая устойчивость наполненных ими ПКМ к растяжению, сжатию и водостойкость. Кроме того, SiO₂ обладают очень низкой реакционной способностью, его химический состав обеспечивает высокую устойчивость к кислотам и щелочам, он рН-нейтрален и не влияет на химический состав или реакции материалов или изделий, в которых он используется.

В эпоксидную композицию микросферы SiO₂ вводились от 0,05 до 50 масс.ч. Проведенные исследования показали, что наиболее рациональным является введение 0,1 и 50 масс.ч., так как при этом обеспечивается повышение физико-механических характеристик и снижается себестоимость продукции (в случае 50 масс.ч.): в 3,2–3,5 раза возрастает разрушающее напряжение и в 2–5 раз повышается модуль упругости при изгибе, на 20–50% возрастает разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении, а также возрастает твердость с 84 до 110–230 МПа, также отмечено повышение на 50% ударной вязкости, при введении малых добавок микросфер SiO₂, (таблица).

Свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	G _{из} , МПа	E _{из} , МПа	G _р , МПа	E _р , МПа	a _{уд} , кДж/м ²	H _в , МПа
100ЭД-20	40	2654	26	2040	3,0	225
100ЭД-20+40ТХЭФ	53	1750	36	1610	8,0	84
100ЭД-20+40ТХЭФ+0,05 SiO ₂	75	1986	47	1657	12,0	105
100ЭД-20+40ТХЭФ+0,1SiO ₂	111	3340	55	1966	12,0	110
100ЭД-20+40ТХЭФ+0,5SiO ₂	109	3681	51	2231	9,0	120
100ЭД-20+40ТХЭФ+10SiO ₂	114	4010	43	2304	8,0	130
100ЭД-20+40ТХЭФ+30SiO ₂	87	4724	49	2132	8,5	156
100ЭД-20+40ТХЭФ+50SiO ₂	119	8339	50	2505	8,0	230

Примечание: G_{из} – изгибающее напряжение; E_{из} – модуль упругости при изгибе; G_р – прочность при растяжении; E_р – модуль упругости при растяжении; a_{уд} – ударная вязкость; H_в – твердость по Бринеллю; коэффициент вариации по свойствам 5–6%.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования микросфер SiO₂ в качестве наполнителя для эпоксидных композитов, обеспечивающих повышение физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов.

Литература

1. Осипов П. В. и др. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров // Пластические массы, 2011. – № 4 – С. 3–5.

2. Мостовой А. С., Панова Л. Г., Курбатова Е. А. Модификация эпоксидных полимеров кремнийсодержащим наполнителем с целью повышения эксплуатационных свойств // Вопросы материаловедения, 2016. – № 2 (86). – С. 87–95.

3. Мостовой А. С., Плакунова Е. В., Панова Л. Г. Разработка составов и исследование свойств пожаробезопасных эпоксидных компаундов // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 5 (25). – С. 135–137.

4. Михальченков А. М., Комогорцев В. Ф., Кононенко А. С. Абразивостойкий композит на основе эпоксидной смолы и кварцевого дисперсного наполнителя // Клеи. Герметики. Технологии, 2017. – № 11. – С. 33–38.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТРИКОТАЖНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. В. Труевцев, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк

Современная эпоха диктует необходимость разработки новых конструкционных материалов, и одним из наиболее перспективных подходов к решению этой задачи по праву считается создание текстильно-армированных композитов. К настоящему моменту достаточно глубоко проработан вопрос изготовления таких материалов на основе тканей, нетканых материалов и мультиаксиального основовязаного трикотажа, однако систематические исследования возможности армирования композита кулирным трикотажем начались сравнительно недавно [1].

Композиционные материалы представляют собой систему, состоящую из нескольких различных компонентов. Последние сохраняют свою индивидуальность, но их объединение дает эффект, равносильный созданию нового материала. Принципиальных компонентов у такой системы два: матрица, или связующее, и наполнитель, зачастую являющийся армирующим компонентом. Еще совсем недавно кулирный трикотаж не рассматривался в качестве возможного наполнителя композиционных материалов. И это не удивительно: согласно традиционным представлениям, армирующий материал должен иметь разрывное удлинение меньше, чем полимерная матрица, а прочность – больше. Разрывное удлинение кулирного трикотажа обычно значительно превышает разрывное удлинение пластмассы. Впрочем, следует принять во внимание тот факт, что высокая растяжимость трикотажа достигается за счет легкого смещения точек контакта между петлями. Однако, будучи помещенным в связующее, трикотаж кардинальным образом меняет свои свойства – точки контакта между петлями уже не могут свободно сме-

щаться, и удлинение возможно лишь за счет деформирования нити, растяжимость которой в 10–100 раз ниже, чем у вязаной структуры в свободном состоянии. Это обстоятельство объясняет способность кулирного трикотажа выступать в качестве армирующего компонента композита.

Из вышесказанного вытекает гипотеза о том, что разрывное удлинение трикотажа, измеренное в свободном состоянии, не должно влиять на прочность композита. Её проверка на наполнителях переплетения кулирная гладь, связанных из пряжи с разным содержанием хлопка и эластана, показала, что разрывное удлинение трикотажа с ростом доли эластана вырастает более чем вдвое, разрывная нагрузка трикотажа увеличивается на 25%, а прочность композита практически не меняется. В другом эксперименте высокоэластичные полотна с разрывным удлинением 240% обеспечили армирующий эффект при разрывном удлинении матрицы около 4%. Обнаруженный факт подтверждает выдвинутую выше гипотезу об отсутствии явного влияния растяжимости трикотажа на прочность композита. Следовательно, можно вязать растяжимый трикотаж, обтягивать им объекты сложной формы и заливать полученный каркас пластмассой. Данный факт открывает широчайшие возможности для получения изделий практически любой формы.

При этом необходимо принимать во внимание анизотропию прочности получаемого композита. Опыты показали, что она такая же, как и у трикотажа в свободном (незалитом) состоянии, то есть коэффициент анизотропии композита по прочности может быть рассчитан как удвоенное отношение плотности трикотажа по горизонтали к плотности трикотажа по вертикали.

Эксперименты показали, что прочность нити оказывает существенное влияние на прочность композита с трикотажным наполнителем. При этом снижение плотности вязания не снижает, а, вопреки ожиданиям, повышает прочность композита. Этот феномен можно объяснить, предположив, что наполнитель-трикотаж осуществляет квази-непрерывное армирование композита. Как известно, армирование можно разделить на дискретное (например, в бетоне), непрерывное (например, в текстолите) и квази-непрерывное (армирование матрицы короткими однонаправленными нитями). Механизм армирования композита кулирным трикотажем наиболее близок к этому варианту. Например, при продольном нагружении такого композита петельная палочка выступает в качестве армирующего отрезка нити. Согласно теории композитов, должна существовать некая «критическая длина» отрезка, после превышения которой прочность материала резко повышается. Следуя предложенной гипотезе, прочность композита в направлении вдоль петельных столбиков определяется длиной петельной палочки, что роднит ситуацию с известным одномерным армированием дискретными нитями. При этом увеличение длины «отрезка нити» до определенной «критической длины» повышает прочность композита.

Учитывая полученные в настоящей работе результаты, можно утверждать, что наиболее эффективное армирование композита кулирным трикотажным полотном можно получить при использовании трикотажа разреженной структуры, связанного из высокопрочных нитей. Так, армирование эпоксидной смолы кулирным трикотажем из параарамидной комплексной нити 110 текс дало упрочнение исходной пластмассы в 2–3,5 раза в зависимости от вида переплетения.

Литература

1. Труевцев А. В. и др. Влияние вида нитей на механические свойства композитов, армированных трикотажем // Известия вузов. Технология легкой промышленности, 2011. – № 1. – С. 45–47.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ОТ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Б. М. Примаченко, К. О. Строкин

В работе выполнены экспериментальные исследования влияния строения и степени армирования на прочностные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) при растяжении и изгибе. В качестве армирующего компонента использовалась углеродная ткань (УТ), в качестве полимерного компонента – композиция на основе эпоксидно-диановой смолы.

В первой части работы были выработаны образцы полимерных материалов без армирования УТ, ПКМ с однослойным армированием и ПКМ с двухслойным армированием. Образцы ПКМ с двухслойным армированием были выработаны с различным строением, – с расположением слоёв по середине и с расположением слоёв по краям образцов. Образцы ПКМ были выработаны из трёх различных партий эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20. В качестве отвердителя использовался отвердитель полиэтиленполиаминного типа. Образцы были выработаны в лабораториях кафедры инженерного материаловедения и метрологии.

Во второй части работы были проведены экспериментальные исследования прочностных свойств образцов ПКМ. Исследования осуществлялись на испытательном комплексе Instron-1195 в соответствии с методикой ГОСТ 32656-2014. В результате исследований были определены следующие характеристики: диаграмма растяжения, разрывная нагрузка, разрывное напряжение, удлинение при разрыве, модуль жесткости при растяжении.

В третьей части работы были построены регрессионные модели зависимости разрывной нагрузки, разрывного напряжения, удлинения при разрыве и модуля жесткости при растяжении от степени армирования. В интервале варьирования степени армирования от 0 до 34% характеристики прочностных свойств аппроксимируются с высокой точностью квадратическими моделями.

На основании полученных результатов можно сделать **выводы**:

- прочностные свойства образцов полимерных материалов без армирования существенно зависят от партии эпоксидно-диановой смолы; степень армирования определяет прочностные свойства ПКМ, – при увеличении степени армирования от 0 до 34% разрывная нагрузка и разрывное напряжение образцов увеличилось приблизительно в 2,0–2,5 раза в зависимости от соотношения величин этих характеристик между компонентами; удлинение при разрыве – на 20–40%; модуль жесткости – в 1,5–2 раза,

- расположение армирующих слоёв ПКМ оказывает небольшое влияние на прочностные характеристики при растяжении, – разрывная нагрузка, разрывное напряжение и удлинение при разрыве образцов с расположением слоёв армирования по середине больше на 10–15%, чем образцов с расположением слоёв армирования по краям.

- однако расположение армирующих слоёв ПКМ оказывает большое влияние на прочностные характеристики при изгибе, – характеристики образцов с расположением слоёв армирования по краям в 2–3 раза больше, чем характеристики образцов с расположением слоёв армирования по середине.

АНАЛИЗ ДИАГРАММ РАСТЯЖЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ НИТЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕОРИИ РЕЖИМОВ С ОБОСТРЕНИЕМ

¹АО НПО «Стеклопластик», Московская область, Россия

²Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

А. В. Медведев¹, К. Э. Разумеев²

Анализ результатов экспериментов по определению основных механических характеристик является основой эмпирического метода расчета разрывной нагрузки текстильных нитей. При анализе диаграммы «нагрузка-удлинение» определяются основные механические характеристики нитей, величина работы разрыва и коэффициент реализации прочности элементарных нитей в комплексной нити. При растяжении нитей до разрыва после достижения максимальной разрывной нагрузки начинается разрыв наименее прочных элементарных нитей, который в течение достаточно малого промежутка времени заканчивается разрывом нити. Таким образом, на диаграмме

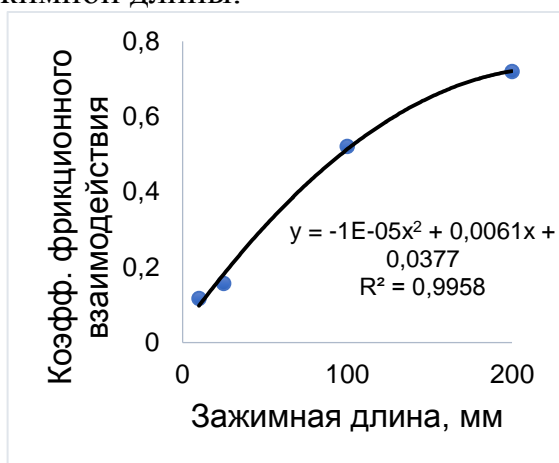
«нагрузка-удлинение» можно выделить две точки – максимальная нагрузка и нагрузка, при которой нить разрушится.

Рассматриваемая модель разрушения комплексной нити находится в полном соответствии с моделью разрыва пучка волокон (*blow up*) [1, 2], в которой разрушение развивается в режиме с обострением. Для режимов с обострением общим является наличие критической точки, при достижении которой происходит полное разрушение. В системе с N элементарными нитями твердое трение приводит к перераспределению нагрузки и к критическому поведению модуля Юнга системы.

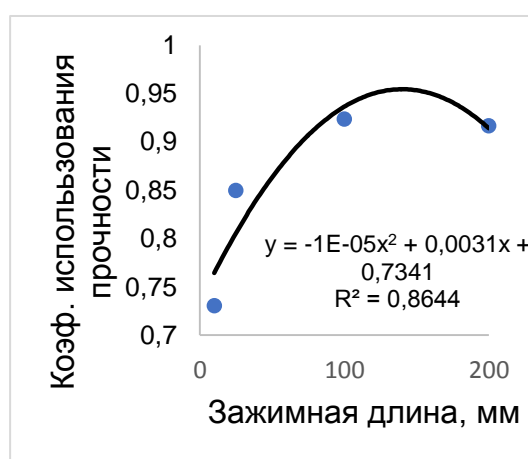
В работе [3] вводят допущения об отсутствии фрикционного взаимодействия элементарных нитей в комплексной нити при растяжении до разрыва. На самом деле фрикционное взаимодействие с увеличением зажимной длины возрастает.

Анализ диаграмм «нагрузка-удлинение» комплексных нитей из оксида алюминия с зажимной длиной 10, 25, 100 и 200 мм показал, что имеется определенная зависимость между максимальной разрывной нагрузкой и нагрузкой при полном разрыве (разрушении) нити. Зависимость между нагрузкой при полном разрушении и максимальной разрывной нагрузкой можно обозначить как коэффициент фрикционного взаимодействия элементарных нитей в комплексной нити.

На рисунке (а) представлена зависимость коэффициента фрикционного взаимодействия от зажимной длины. На рисунке (б) зависимость коэффициента использования прочности элементарных нитей в комплексной нити от зажимной длины.



а)



б)

Зависимость коэффициента использования прочности и коэффициента фрикционного взаимодействия от зажимной длины

Литература

1. Andersen J. V., Sornette D., Leung K.-T. Tri-critical behavior in rupture induced by disorder // Physical Review Letters, 1997. – V. 78. – P. 2140–2143.

2. Подлазов А. В. Режимы с обострением с комплексными показателями. Лог-периодические колебания в модели разрыва пучка волокон // Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша, 2009. – № 35. – 22 с.

3. Иванов М. Н. и др. Оценка свойств высокомолекулярных нитей по полной работе деформирования // Химические волокна, 1992. – № 3. – С. 44–45.

ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ПРИРОДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЭЛЕКТРОНИЗБЫТОЧНЫМИ БИЯДЕРНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНАМИ Zn (II). I. ИММОБИЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА В ГИДРОГЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Про-Брайт», Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

В. Н. Демидов^{1,2}, А. М. Михаилиди³, Е. Н. Власова⁴, Н. Е. Котельникова⁴

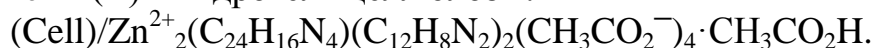
В настоящее время разработка методов синтеза функциональных гибридных композитов в виде полимерных гидрогелей при включении в них биологически активных агентов и исследование их таргетной десорбции из гидрогелей является актуальной задачей. Супернабухшие гидрогели на основе природных полимерных материалов представляют значительный интерес как носители лекарственных агентов для применения в антибактериальной и противоопухолевой терапии.

Цель данного исследования – разработка методов модификации гидрогелей целлюлозы при иммобилизации комплексов цинка и изучение функционального и химического состава полученных гибридных композиционных материалов (композитов) с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии.

Мы использовали гидрогели целлюлозы [1] в качестве скаффолдов для введения электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов Zn(II) $(\text{phen})_n\text{Zn}^{2+}(\mu\text{-phen}(\text{cyanine}))\text{Zn}^{2+}(\text{phen})_n(\text{OAc})_4\cdot\text{HOAc}$ ($n=0-2$), которые могут проявлять биологическую активность [2, 3].

Получение композитов проводили с помощью термохимического синтеза при диффузионной иммобилизации комплексов в гидрогели. Полученные композиты имели равномерную окраску, присущую комплексам цинка, и морфологическую структуру исходного гидрогеля целлюлозы, что свидетельствовало о равномерной диффузии комплекса в объем гидрогеля.

Предполагаемая формула образца после иммобилизации комплекса 1,10-phenanthroline Zn(II) в гидрогель целлюлозы:



Методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что функциональный состав образца гидрогеля после иммобилизации комплекса Cell/1,10-phenanthroline Zn(II) существенно отличался от функционального состава исходного гидрогеля. При иммобилизации комплекса происходили конформационные переходы C₁₋₄C ангидроглюкозных звеньев и возникали их измененные формы [4]. В образце после иммобилизации значительно уменьшилось количество свободных OH-групп, не включенных в водородные связи или включенных в слабые водородные связи. Это связано с участием части OH-групп, включенных в межмолекулярные O(3)H...O(5) и O(2)H...O(6) связи, в химическом взаимодействии с комплексом, что приводило в целом к изменению химического состава полученного после иммобилизации образца Cell/1,10-phenanthroline Zn(II). Взаимодействие с иммобилизованным комплексом инициировало конформационные изменения ангидроглюкозных звеньев и деформационных колебаний CH- и CH₂-групп в этих звеньях, что также способствовало изменению системы H-связей в целлюлозных цепях. Таким образом, в гидрогеле произошло изменение состояния OH-групп и соответственно системы водородных связей целлюлозы в гидрогеле после иммобилизации комплекса.

Было также установлено, что функциональный состав и химическая структура иммобилизованного комплекса претерпели кардинальные изменения. Как комплекс, так и гидрогель не присутствовали в исходном состоянии в синтезированном образце Cell/1,10-phenanthroline Zn(II) после иммобилизации, следовательно, они образовали новое гибридное соединение, структура которого полностью отличалась от структуры компонентов, из которых он был получен.

В целом, полученный образец Cell/1,10-phenanthroline Zn(II) явился результатом не только диффузионной иммобилизации 1,10-фенантроцианинового комплекса Zn(II) в объемную матрицу гидрогеля целлюлозы, но и химического взаимодействия иммобилизованного комплекса и целлюлозы в гидрогеле. Отметим, что использованные комплексы Zn(II) никогда не применялись в указанных целях. Учитывая вышеизложенное, полученные образцы модифицированного гидрогеля могут быть охарактеризованы как новые гибридные композиционные материалы на основе целлюлозы и комплексов цинка.

Литература

1. Kotelnikova N. E. et al. In vitro preparation of self-assembled super-swollen hydrogels. from solutions of lignocellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride // Cellulose Chemistry and Technology, 2016. – V. 50, № 5– 6. – P. 545–555.

2. Демидов В. Н. и др. Реакции металлопрототируемого СС-сочетания координированных 1,10-фенантролинов в синтезе электрон-избыточных 1, 10-фенантроцианинов d-элементов // Российский химический журнал, 2009. – Т. 53, № 1. – С. 128–134.

3. Демидов В. Н. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов: закономерности образования, спектральные свойства, структурно-термодинамическое подобие: автореферат дисс. ... доктора химических наук: 02.00.01; [Место защиты: С.-Петерб. гос. технол. ин-т]. – СПб., 2010. – 40 с.

4. Petropavlovskii G. A., Kotel'nikova N. E. Dehydration and phosphorylation of cellulose by phosphorous oxide (V) in dimethylformamide // Cellulose Chemistry and Technology, 1985. – V. 19. – P. 591–600.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/ОРГАНОБЕНТОНИТ

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

**О. В. Алексеева, Н. А. Багровская, А. Н. Родионова,
А. В. Носков, А. В. Агафонов**

Важнейшим направлением современной науки является получение новых многофункциональных полимерных материалов. Эффективный способ решения этой задачи – модификация полимерной матрицы путем введения неорганических наполнителей на основе алюмосиликатов. Такие композиционные материалы могут иметь применение в различных областях промышленности в качестве сорбентов, катализаторов, мембран, а также в биотехнологии и медицине.

Цель настоящей работы – получение и исследование структуры, свойств и биологической активности композиционных материалов гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ)/органобентонит.

Для получения органоглины исходный бентонит был модифицирован хлоридом гексадецилтриметиламмония. Порошок органобентонита был охарактеризован с использованием методов лазерной дифракции, низкотемпературной сорбции-десорбции азота, рентгено-структурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Модификация гидроксиэтилцеллюлозы частицами органобентонита проведена методом механического диспергирования. Получены композиты ГОЭЦ/органобентонит в виде однородных пленок толщиной 25–35 мкм. С помощью оптической микроскопии выявлено равномерное распределение частиц наполнителя в пленках.

В работе приведены новые данные о структуре, прочностных свойствах и антимикробной активности композитов ГОЭЦ/органобентонит. Выявлено влияние концентрации наполнителя на физико-механические свойства композита. Установлено, что введение органоглины приводит к увеличению прочности пленок и относительного удлинения при разрыве. Данные ИК-спектроскопии показали изменение плотности сетки водородной связи в композите ГОЭЦ/органобентонит по сравнению с немодифицированным полимером. С использованием микробиологических тестов было обнаружено, что полученные композиты проявляют бактерицидное действие по отношению к бактериям *Staphylococcus aureus* и грибоустойчивость по отношению к грибам рода *Candida*.

РОЛЬ РЕЛАКСАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УПАКОВОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (ГОФРОКАРТОНА)

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Э. Л. Аким, А. С. Смолин

Производство композиционных материалов упаковочного назначения, прежде всего, гофрокартона, превысившие за последние десятилетия 150 млн т/г., является одним из наиболее важных направлений биорефайнинга древесины [1].

Производство гофрокартона базируется на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. В данном сообщении с позиций структурной физико-химии древесины рассматривается механизм процессов, происходящих при реализации традиционной технологии получения гофрокартона [2].

Проведенные в конце 60-х гг. исследования влияния жидких сред на температуру перехода ряда полимеров из стеклообразного в высокоэластичное состояние показали, что температура стеклования целлюлозы, составляющая для сухой целлюлозы на воздухе 220 °С, под влиянием ряда жидких сред (вода, глицерин, уксусная кислота) снижается весьма значительно, в частности, в воде – ниже комнатной температуры. Выполненные исследования позволили проанализировать роль высокоэластического состояния полимеров в механохимических, физико-химических и химических процессах, сформулировать особенности протекания процессов при высокоэластических состояниях полимеров [3].

Ход процессов обработки и переработки бумаги, в частности, получение гофрокартона, зависит от релаксационного состояния всех полимеров, участвующих в этих процессах. Для получения гофрокартона используется сочетание флютинга, крафт-лайнера и тест-лайнера, т.е. картона из первичных и/или вторичных волокон для гладких слоев гофрокартона (крафт-лайнер и тест-лайнер) и бумага для гофрирования (флютинг полуцеллюлозный и макулатурный). Из общепринятой технологии гофроматериалов хорошо известно, что для лайнера и, в большей степени, для флютинга, используют лигнофицированные волокнистые полуфабрикаты. Они имеют высокие и сверхвысокие содержания лигнина – 9–15%, что соответствует числам Каппа от 60 до 100 ед. Применение таких полуфабрикатов гарантирует высокие показатели жесткости волокон, лайнера и флютинга и, соответственно, высокую способность при изгибе боковых стенок гофроящика, обеспечивающего его каркасность и штабелируемость [4].

На картоноделательной машине при направленном изменении влажности – при сушке – происходит застекловывание всех полимерных компонентов древесины. Для целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина вода является пластификатором, обеспечивающим их перевод в высокоэластическое состояние.

Практика показывает, что лигнин, несмотря на достаточное количество функциональных групп, потенциально способных к образованию водородных связей, не участвует в межволоконном связеобразовании, более того, препятствует образованию связей целлюлозой.

На основании теории релаксационного состояния полимеров, сформулированной Э. Л. Акимом [5] следует, что образование прочных межволоконных связей возможно лишь в случае состояния полимеров, образующих контакт, в высокоэластическом либо вязкотекучем состоянии. Лигнин в технологическом процессе производства бумаги и картона постоянно находится в стеклообразном состоянии, и это основная причина неучастия лигнина в образовании межволоконных водородных связей.

Переход лигнина из стеклообразного в высокоэластическое состояние осуществляется в процессе гофрообразования в производстве гофрокартона. При повышенной влажности и достаточно высокой температуре (180–190 °С) характерных для процесса гофрообразования, не исключен переход гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций лигнина в вязкотекучее состояние с образованием так называемого «лигнинового геля».

Таким образом, на всех стадиях процесса производства бумаги и картона лигнин находится в застеклованном состоянии, что исключает его участие в образовании межволоконных водородных связей.

В процессе гофрообразования все полимерные составляющие флютинга переходят из стеклообразного состояния в высокоэластическое, благодаря чему флютинг пластифицируется и образует гофры, которые приобретают

необходимую жесткость благодаря последующему обратному переходу в стеклообразное состояние.

Литература

1. Forest Products Annual Market Review 2016–2017. Forestry and Timber. UNECE. – 164 p.
2. Аким Э. Л. Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами; в кн. «Научные основы химической технологии углеводов» / Под ред. А. Г. Захарова. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 528 с.
3. Аким Э. Л. Исследование процесса синтеза волокнообразующих ацетатов целлюлозы: дис... доктора технических наук; [Место защиты: Ленингр. ин-т текстильной и легкой пром-сти им. С. М. Кирова]. – Л., 1971.
4. Смолин А. С. и др. Технология гофрокартона: учебное пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2014. – 310 с.
5. Аким Э. Л. Обработка бумаги. – М.: Лесная пром-сть, 1979. – 229 с.

РЕЛАКСАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ БИО-РЕФАЙНИНГ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Э. Л. Аким

Начало XXI в. ознаменовалось в лесном секторе мира появлением ряда новых направлений – использованием новых поколений древесных конструкционных материалов в строительстве не только многоэтажных зданий, но и небоскребов, рождением и стремительным развитием био-топлива второго поколения – древесных пеллет и брикетов, объем производства которых достиг 25 млн т/г. В сочетании с рекордным производством бумаги и картона, достигшим 420 млн т/г., обеспечивающим не только 60% использования вторичных волокон, но и производство биоразлагаемой упаковки, лесной сектор мира занимает лидирующее положение в переходе к «Зеленой Экономике» и к «Циркулярной Экономике» [1–4].

Российский лесной комплекс экспортно-ориентирован и стал заметным игроком на мировых рынках, не только как поставщик «армирующей» северной хвойной целлюлозы, бумаги и картона из первичных волокон, но и как поставщик высококачественной фанеры, древесных пеллет и брикетов. Био-рефайнинг древесины (bio-refineries), – производство наукоемкой продукции, с высокой добавленной стоимостью, на базе комплексной глубокой переработки лесных ресурсов непосредственно в регионе произрастания [5, 6], является одним из приоритетов Российской Лесной Технологической Платформы, как части «БиоТех 2030» [5, 6].

Анализ всего многообразия аспектов био-рефайнинга показывает, что одним из определяющих факторов при его осуществлении является направленное изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при ее био-рефайнинге. Примером такого подхода является комплексный проект «Лиственница», выполненный ОАО «Группа «Илим» и СПб ГТУ РП в рамках реализации Постановления Правительства РФ №218. К выполнению исследований по проекту были привлечены институты РАН (ИВС, ИХФ, ЦЭПЛ, ИКИ), ВУЗы (СПбГТУРП, СПбГУТД, СПбГЛТУ и др.), отраслевые институты, зарубежные университеты и компании. Этот проект направлен на разработку и промышленную реализацию био-рефайнинга древесины лиственницы – создание инновационной технологии сульфатной варки целлюлозы и комплексной химической переработки ее не целлюлозных компонентов, прежде всего – арабиногалактана (АГ). Используя разработанную нами ранее [7] концепцию об определяющей роли релаксационного состояния полимерных компонентов древесины, на основании фундаментальных исследований структуры древесины лиственницы, впервые было установлено, что в древесине лиственницы АГ находится в виде аквакомплексов, находящихся в жидком состоянии. Это позволило предложить инновационные методы, как получения волокнистых полуфабрикатов, так и извлечения из щепы АГ. Методы апробированы в лабораторных и в промышленных масштабах. Предложенные инновационные технологии получения волокнистых полуфабрикатов из древесины лиственницы и извлечения АГ защищены 19 патентами РФ. При реализации этой технологии на первых ее стадиях комплекс «арабиногалактан – вода» используется как биотопливо, в составе черного щелока.

В рамках проекта «Лиственница» были предложены инновационные технологии получения волокнистых полуфабрикатов из древесины лиственницы и извлечения АГ. Разработанные технологии переработки 100% лиственницы, а также ее смесей с другими видами древесного сырья реализованы на Братском филиале ОАО «Группа «Илим», который с ноября 2014 г. перешел на инновационные технологии производства целлюлозы. На 1 января 2018 г. выпущено и реализовано свыше 2 млн т произведенной по инновационной технологии целлюлозы, на сумму свыше 60 млрд руб.

Литература

1. Hansen E., Panwar R., Vlosky R. The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects. – NY: Taylor & Francis Group, 2017. – 462 p.
2. Forest Products. Annual Market Review 2017-2018. Forestry and Timber. – UNECE, 2018.
3. Ежегодный обзор рынка лесных товаров, 2016–2017 годы. – UNECE, 2017. – 170 с.
4. Wood Energy in the ECE Region Data, trends and outlook in Europe, the Commonwealth of Independent States and North America. – UNECE/FAO, 2018.

5. Akim E. L. Biorefining of Wood // Fibre Chemistry, 2016. – V. 48, № 3. – P. 181–190.

6. Wertz J.-L. et al. Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries. – Taylor & Francis Group, 2018.

7. Аким Э. Л. Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами; в кн. «Научные основы химической технологии углеводов» / Под ред. А. Г. Захарова. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 528 с.

ОПИЛКИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ БИО-РЕФАЙНИНГА

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. А. Пекарец, Н. В. Виноградов, В. Н. Дасаев, Ю. Г. Мандре, Э. Л. Аким

Опилки древесины представляют собой один из основных видов отходов деревообрабатывающих производств. На долю опилок приходится 8–12% перерабатываемой древесины. Еще более велики объемы других древесных отходов, а также лесосечных отходов, которые суммарно составляют от 20 до 30% от объема заготавливаемой древесины. Так, только в Иркутской области ежегодно при переработке 10 млн кубометров древесины образуется свыше миллиона кубометров опилок. Сформировавшееся за десятилетия работы лесопильных предприятий многочисленные отвалы опилок являются принципиальным сырьем для био-рефайнинга [1–3], в частности для производства новых поколений биотоплива и древесного угля [4]; однако при этом должны быть исследованы изменения их свойств при многолетнем пребывании в отвалах и оценена их пригодность к переработке в продукцию в смеси со свежими опилками, а также проанализировано изменение релаксационных состояний полимерных компонентов древесины [5].

Реализованная на заводе ООО «Лесная технологическая компания» в опытно-промышленных масштабах (до 150 т угольных брикетов в месяц) инновационная технология получения из опилок древесины лиственницы топливных и угольных брикетов включает узлы измельчения, сушки и увлажнения древесины, экструзионное прессование древесного сырья. Угольные брикеты получают в печи карбонизации древесного брикета. Печь карбонизации, работает в режиме регенератора на тепле экзотермического разложения древесины. Она позволяет получать древесноугольные брикеты с различными свойствами, в том числе активированный уголь. Древесно-угольные брикеты могут быть востребованы металлургической отраслью как заменитель кокса. Кроме того, такие брикеты могут конкурировать с торрефицированной древесиной [6, 7].

Однако данная установка не предусматривает извлечение арабиногалактана (АГ). В тоже время наличие опытно-промышленной установки позволяет совместить во времени фундаментальные и технологические исследования с опытно-промышленной проверкой инновационных решений.

Для производства в качестве самостоятельного ценного продукта АГ для биоразлагаемых пластиков и для кормовых добавок, масштабирования и тиражирования данной технологии, освоения широкого промышленного производства, оптимизации технологических режимов, расширения сырьевой базы и ассортимента выпускаемой продукции, необходима разработка фундаментальных научных основ экологически чистой технологии утилизации и переработки опилок древесины лиственницы – одного из основных отходов деревообрабатывающих и целлюлозно-бумажных производств. На базе этих основ и может быть создано инновационное оборудование не только позволяющее отжимать АГ из опилок, но и совместимое в существующей опытно-промышленной технологической линии.

Разрабатываемая инновационная технология переработки свежих опилок и производства древесноугольного брикета включает ряд основных стадий:

- увлажнение (пропарка опилок) до влажности 60–65%;
- отжим до влажности опилок 35–40%, с частичным извлечением арабиногалактана;
- сушка до влажности 1–2%;
- механическая подготовка древесины – диспергирование;
- подготовка сырья к экструдированию – увлажнение паром диспергированного материала до 3–4%;
- экструдирование брикета;
- охлаждение брикетов (их капсулирование – «остекловывание»);
- нанизывание брикетов на стержни много стержневых станин тележек;
- загрузка тележек в камеру карбонизации;
- карбонизация брикетов;
- охлаждение брикетов в условиях ограниченного доступа воздуха.

Литература

1. Hansen E., Panwar R., Vlosky R. The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects. – NY: Taylor & Francis Group, 2017. – 462 p.
2. Akim E. L. Biorefining of Wood // Fibre Chemistry, 2016. – V. 48, № 3. – P. 181–190.
3. Wertz J.-L. et al. Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries. – Taylor & Francis Group, 2018.
4. Wood Energy in the ECE Region Data, trends and outlook in Europe, the Commonwealth of Independent States and North America. – UNECE/FAO, 2018.
5. Аким Э. Л. Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами; в кн. «Научные основы химической технологии углеводов» / Под ред. А. Г. Захарова. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 528 с.

6. Патент РФ 2628602 Устройство для получения древесного угля / А. А. Пекарец. – Заявл. 27.07.2016. – Оpubл. 21.08.2017.

7. Мандре Ю. Г., Пекарец А. А., Аким Э. Л. Карбонизация и торрефикация древесины // Мат-лы конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб.: СПбГТЛУ им. Кирова, 2018. – Т. 2. – С. 109–111.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

Б. Р. Таусарова, Ф. Х. Султанова

В последнее десятилетие полимерные нанокомпозиты стали новым классом упаковочных материалов для пищевых продуктов, поскольку они имеют ряд преимуществ, таких как улучшенные механические, термические и барьерные свойства [1, 2]. Упаковочные материалы играют важную роль в обеспечении безопасности и сохранности пищевых продуктов, в основном из-за повышенных требований с точки зрения безопасности продукта, продления срока годности, эффективности затрат, экологических проблем и удобства для потребителей. Промышленность и потребители все больше сосредотачиваются на разработке биоразлагаемых упаковочных материалов, которые могли бы лучше сохранить качество продуктов питания и улучшить его срок годности [3–5]. Во время обработки, упаковки, хранения, доставки и сбыта пищевых продуктов подвергается воздействию дневного света и искусственного света, что значительно сокращает срок годности и ухудшает качество. Пищевая чувствительность к свету зависит от многих факторов, в том числе от силы источника света и светового типа, который излучает длину воздействия, оптических свойств упаковочных материалов, концентрации кислорода в пище и температуры.

Диоксид титана инертный, дешевый и нетоксичный материал, широко применяется в медицине в качестве биосовместимых и антибактериальных покрытий, для создания газовых сенсоров, безвредного для человека белого красителя, при производстве солнцезащитных кремов для поглощения излучения УФ-диапазона солнечного спектра [6, 7]. Экологическая совместимость, малая токсичность и низкая цена – практические преимущества диоксида титана. В настоящее время широко проводятся исследования, направленные на разработку упаковочных материалов с антибактериальными свойствами, модифицированных наночастицами диоксида титана [8–10].

Целью настоящего исследования является синтез наночастиц диоксида титана, придание антибактериальных свойств биоразлагаемым упаковочным

материалам. Наночастицы TiO_2 получали гидролизом тетрахлорида титана (TiCl_4) в щелочной среде, регулируя значение pH водным раствором аммиака, при температуре 30–70 °С. Образующиеся наночастицы TiO_2 зависят от pH синтеза, имеют сферическую форму, диаметром 80–188 нм. На сферическую форму наночастиц влияет среда и условия проведения синтеза. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются.

Водный раствор наночастиц TiO_2 наносился на упаковочный материал (бумагу) распылением. Данный выбор основывался на том, что по сравнению со всеми материалами для пищевых упаковок такая основа экологически безопасна, гигиенична, быстро разлагаема естественным путем, что особенно важно при переработке отходов.

Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Результаты проведенных исследований показали эффективность применения разработанной антимикробной композиции. Разработанная антимикробная композиция на основе наночастиц диоксида титана для упаковочных материалов из бумаги предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроорганизмов, что в конечном итоге позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов.

Литература

1. Farhoodi M. Nanocomposite materials for food packaging applications: characterization and safety evaluation // *Food Engineering Reviews*, 2016. – V. 8, № 1. – P. 35–51.
2. Ananda A. P. et al. A relook at food packaging for cost effective by incorporation of novel technologies // *Journal of Packaging Technology and Research*, 2017. – V. 1, № 2. – P. 67–85.
3. Luckachan G. E., Pillai C. K. S. Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives // *Journal of Polymers and the Environment*, 2011. – V. 19, № 3. – P. 637–676.
4. Grujić R., Vujadinović D., Savanović D. Biopolymers as food packaging materials // *Advances in Applications of Industrial Biomaterials*, 2017. – P. 139–160.
5. Rhim J-W., Park H-M., Ha C-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications // *Progress in Polymer Science*, 2013. – V. 38, № 10–11. – P. 1629–1652.
6. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. Photo-producible and photo-degradable starch/ TiO_2 bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization // *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. – V. 106. – P. 661–669.
7. Mallakpour S., Jarang N. Production of bionanocomposites based on poly(vinylpyrrolidone) using modified TiO_2 nanoparticles with citric acid and ascorbic acid and study of their physicochemical properties // *Polymer Bulletin*, 2018. – V. 75, № 4. – P. 1441–1445.

8. Li W. et al. Development of antimicrobial packaging film made from poly (lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles // *Molecules*, 2017. – V. 22, № 7. – P. 1170–1185.

9. Cheng F. et al. UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO₂ nanoparticles // *Carbohydrate Polymers*, 2014. – V. 114. – P. 246–252.

10. Krehula L. K. et al. Properties of UV protective films of poly(vinylchloride)/TiO₂ nanocomposites for food packaging // *Polymer Bulletin*, 2017. – V. 74, № 4. – P. 1387–1404.

ОГНЕСТОЙКИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

Б. Р. Таусарова, А. Ю. Стасенко

Проблема придания огнезащитных свойств текстильным материалам различной природы и назначения в последние годы приобретает все большую актуальность. Это обусловлено тем, что они являются серьезным источником опасности во время пожаров, легко воспламеняются, способствуют распространению пламени и при горении выделяют большое количество дыма и газов. Текстильные материалы имеют широкую область применения: в быту, технике, общественных зданиях, на транспорте и как специальные защитные средства. Они используются в качестве штор, драпировок, занавесей, материалов при изготовлении мягкой мебели, спальных принадлежностей, специальной защитной одежды и изделий, декоративной отделки различных по функциональному назначению помещений.

В настоящее время в области текстильных материалов с огнезащитными свойствами достигнуты определенные успехи. В различных странах широко проводятся исследования, направленные на повышение огнезащитных свойств как природных, так и синтетических волокон [1–3].

Золь-гель технология широко развивается и внедряется в производство получения огнестойких покрытий, волокон и других неорганических материалов [4–6]. Исследования, посвященные разработке получения огнезащитных текстильных материалов с заданными свойствами с применением золь-гель технологии, а также изучению свойств, имеет большое научное и практическое значение.

Целью настоящего исследования является получение целлюлозных материалов с огнезащитными свойствами с применением золь-гель технологии.

В качестве объектов исследования для огнезащитной отделки целлюлозных материалов в работе использовались: хлопчатобумажная ткань (100%-й хлопок, артикул 1030), ткань для мебельной обивки (хлопок 60%,

полиэстер 40%), водный раствор силиката натрия, гипофосфит натрия и тиомочевина. Использование водорастворимых силикатов (жидкое стекло) в качестве пленкообразующей основы отвечает экологическим требованиям.

Силикатное покрытие не способствует развитию микроорганизмов. Обработку исходных материалов осуществляли двухстадийно: сначала образцы материалов пропитывали в ванне с силикатом натрия в течение 1 мин., отжим составил 90%, далее следовала подсушка при 75–85 °С в течение 8–10 мин, затем обработанная ткань подвергалась термообработке при 110, 130, 150 °С в течение 1 мин с последующей промывкой большим количеством дистиллированной воды и сушкой. На второй стадии после обработки силикатом натрия, образцы пропитывали водным раствором композиции в течение 1 мин, после отжима 90% высушивали при 75 °С в течение 3 мин в термошкафу с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой при комнатной температуре.

Обработанные огнезащитным составом образцы по сравнению с исходной тканью обладают показателями огнезащитных свойств. При одинаковом соотношении компонентов для разных видов ткани результаты испытания различны. Образцы необработанной хлопчатобумажной ткани размером 220×170 мм и ткани состава (хлопок 60%, полиэстер 40%) при испытании на воспламеняемость (время зажигания 15 с) полностью сгорают за 60 с. У образцов, обработанных огнезащитным составом, при времени зажигания 15 с время тления уменьшилось от 60 до 9 с в зависимости от состава ткани и параметров обработки, для некоторых образцов показатель практически сводится к нулю. Полученные данные показывают, что у целлюлозных материалов, обработанных композициями с повышением концентрации составов, длина обугленного участка уменьшается от 220 до 95 мм. Изучение прочности ткани на разрыв показало положительное влияние на свойства модифицированной ткани. Разрывная нагрузка исходной ткани составила 190 Н, обработанной композицией – 219–220 Н. Как известно, пленкообразование на волокне может привести к изменению свойств проницаемости ткани. В связи с этим были определены показатели воздухопроницаемости исследуемых образцов ткани. Результаты показывают, что коэффициент воздухопроницаемости обработанных тканей с различным содержанием компонентов и температурой обработки мало изменяются. Показатели воздухопроницаемости хлопчатобумажной ткани, обработанной предлагаемой композицией, соответствуют нормативным требованиям гигиенической безопасности для данной группы тканей.

Литература

1. Liu X. H. et al. Durable flame retardant cellulosic fibers modified with novel, facile and efficient phytic acid-based finishing agent // Cellulose, 2018. – V. 25, № 1. – P. 799–811.

2. Przybylak M. et al. Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds // *Polymer Degradation and Stability*, 2016. – V. 128. – P. 55–64.

3. Taussarova B. R., Abilkasova S. O. Flame-retardant modification of cellulose materials by n- and p-containing composites // *Fibre Chemistry*, 2017. – V. 49. – P. 242–245.

4. Rena Y. et al. Flame retardant polyacrylonitrile fabrics prepared by organic-inorganic hybrid silica coating via sol-gel technique // *Progress in Organic Coatings*, 2017. – V. 112. – P. 225–233.

5. Zhang D. et al. Flame retardant and hydrophobic coatings on cotton fabrics via sol-gel and self-assembly techniques // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017. – V. 505. – P. 892–899.

6. Tang X., Yan X. Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017. – V. 81, № 2. – P. 378–404.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ИХ ГИДРОГЕЛЕЙ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

¹Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

³Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Л. А. Алешина¹, А. И. Прусский¹, А. М. Михаилиди², Н. Е. Котельникова³

Гидрогели на основе целлюлозы и ее производных являются материалами, обладающими перспективными функциональными качествами. Трехмерная пространственная структура гидрогелей в набухшем состоянии поддерживается образовавшейся системой физических (физическое гелирование) или химических (химическое гелирование) сшивок.

Дифракционные исследования структуры рентгеноаморфных полимерных материалов позволяют получить информацию о строении молекулярных фрагментов и характере их взаимного расположения в области ближнего упорядочения. Задача установления характера взаимного расположения молекулярных фрагментов на основе рентгеновских дифракционных данных решается методом компьютерного моделирования.

В данной работе были выполнены рентгенографические исследования порошковых целлюлоз из льняного волокна (ЛЦ) и древесной лиственной целлюлозы (ДЦ) (рис. 1) и гидрогелей, регенерированных из растворов этих целлюлоз в ДМАА/LiCl (рис. 2).

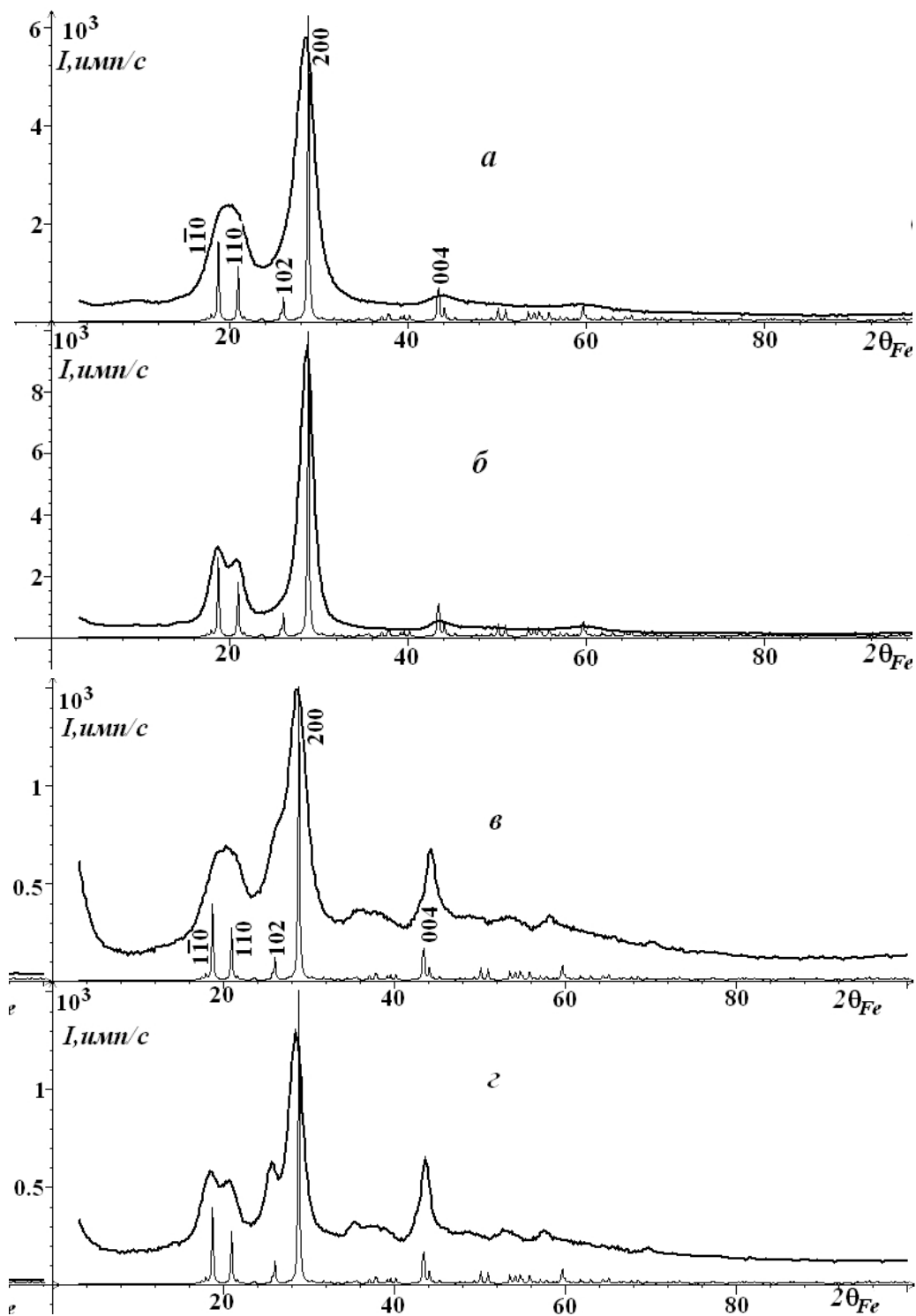


Рисунок 1. – Дифракционные спектры лиственной (*a, в*) и льняной (*б, г*) порошковых целлюлоз, регистрируемые в геометрии на отражение (*a, б*) и на просвет (*в, г*), в сравнении с теоретически рассчитанной по координатам атомов рентгенограммой целлюлозы $I\beta$ [1]

На рентгенограмме льняной целлюлозы (рис. 1, *б, г*) положения максимумов отражений ($\bar{1}10$), (110) и (102) , (200) разделяются, и интенсивное отражение (004) является четко выраженным. Рассеяние образцами целлю-

лоз, обусловленное преимущественной ориентацией фибрилл, анизотропно, о чем свидетельствует различия в дифракционных картинах, регистрируемых на отражение и просвет. Рассчитанное для ЛЦ значение степени кристалличности на 10% выше, чем ДЦ.

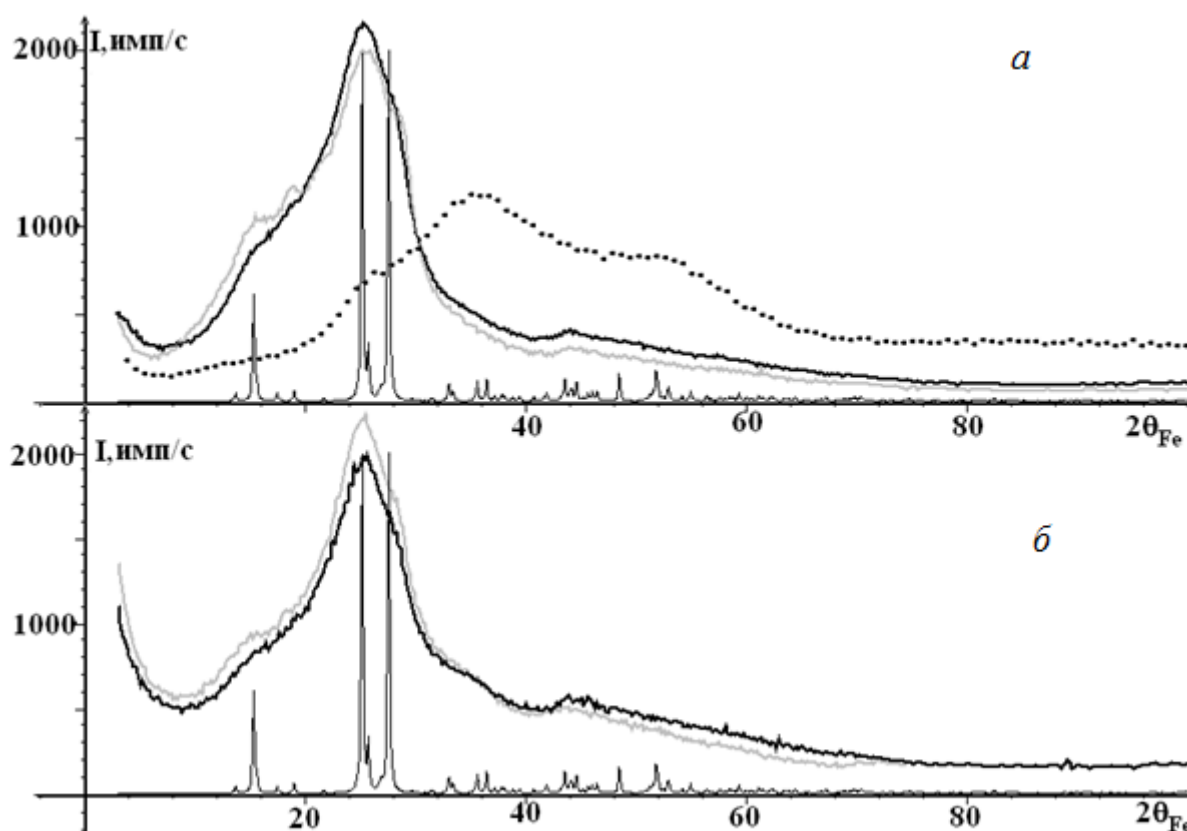


Рисунок 2. – Дифракционные картины образцов супернабухшего гидрогеля ДЦ (•••), лиофильно высушенных гидрогелей ДЦ (—) и ЛЦ (---), регистрируемые на отражение (а) и просвет (б) и рентгенограмма целлюлозы II (внизу) [1]

Рентгенограммы супернабухших и лиофильно высушенных гидрогелей диффузны, что свидетельствует об их аморфном состоянии. Смещение и размытие максимумов рентгенограмм набухших гидрогелей по сравнению с рентгенограммами лиофильно высушенных образцов связаны с наличием в набухших образцах большого количества воды [2].

На рентгенограммах, регистрируемых на просвет, наблюдается возрастание интенсивности в малоугловой области по сравнению с таковым на рентгенограммах, регистрируемых на отражение, что, по-видимому, объясняется существованием неоднородностей электронной плотности в направлении, параллельном поверхности образцов.

Рассчитанные значения радиусов координационных сфер для лиофильно высушенных гидрогелей соответствуют аналогичным данным для целлюлозы II. Различие в координационных числах обусловлено различием в

структуре областей ближнего порядка. Модель распределения атомов в области ближнего упорядочения, рассчитанная методом молекулярной динамики, соответствует разупорядоченному кластеру целлюлозы II с размерами вдоль кристаллографических осей координат, равными 2a, 2b, 5c (15 Å, 16 Å, 52 Å). Кластер состоит из 16 целлюлозных цепочек. Длина цепочек ~52Å.

Литература

1. Nishiyama Y., Langan P., Chanzy H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // Journal of the American Chemical Society, 2002. – V. 124, № 31. – P. 9074–9082.

2. Алешина Л. А., Люханова И. В. Рентгенографические исследования взаимодействия технических целлюлоз с водой // Ученые записки Петрозаводского государственного университета, 2010. – № 6. – С. 55–60.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДЕПОЛИМЕРИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СОРБЦИОННЫЕ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

В. С. Антонова, И. И. Осовская, Н. П. Новоселов

Представленная работа является частью систематических исследований влияния коротких цепей макромолекул целлюлозы на связеобразующую способность при получении бумаги традиционным и альтернативным способами формования [1–4]. Ранее было показано, что в результате химической или физической предобработки целлюлозы происходит два конкурирующих процесса: повышение связеобразующей способности целлюлозного волокна, приводящее к увеличению прочности межволоконной связи, и снижение прочности моноволокна, приводящее к снижению прочности бумажного листа. Данная работа является еще одним доказательством выдвинутых положений, развиваемых в работах [2–4]. Целью данного исследования является получение закономерностей влияния химически модифицированных добавок на основе углеводного связующего в композиции сырья на прочность бумаги. Исходным сырьем явилась сульфатная беленая целлюлоза из листовых пород древесины (α -целлюлоза – 88,3%, пентозаны – 5,2%, лигнин – 0,4%, зольность – 0,2%, смолы и жиры – 0,3%, СП – 1600). В качестве модифицированных добавок использовали следующие:

– частично гидролизованная целлюлоза (обработка 2Н раствором H₂SO₄ при температуре 90 °С в течение 1–5 мин);

- частично гидролизованная целлюлоза (аморфизированная 17,5% раствором гидроксида натрия);
- частично гидролизованная целлюлоза (аморфизированная моноэтаноломином);
- оксицеллюлоза с различным содержанием карбоксильных групп от 3,5 до 15,0%.

Содержание добавок в композиции сырья составляло 8–15%, в зависимости от модификации добавки.

Теплоты смачивания модифицированной целлюлозы измеряли при температуре 25 °С на калориметре с изотермической оболочкой. Относительная погрешность $\pm 2\%$. Изотермы сорбции паров воды сняты при температуре 25 °С статическим методом сорбции в широком интервале P/P_0 . Погрешность измерений $\pm 3\%$.

Экспериментальные данные показали, что обработка гидролизованной целлюлозы щелочью и моноэтаноломином приводит к аморфизации продукта и улучшению его гидрофильных свойств. Наибольшим значением теплот смачивания и наилучшими гидрофильными свойствами обладает целлюлоза, частично аморфизированная моноэтаноломином. Присутствие в композиции сырья деполимеризованного кислотным гидролизом и далее аморфизированного моноэтаноломином продукта повышает прочность бумаги на разрыв традиционного формования примерно на 25–30% в зависимости от количества вносимой добавки. Обработка целлюлозы моноэтаноломином способствует разупорядочиванию структуры целлюлозы и сохранению низкомолекулярных фракций в виду их незначительного растворения в моноэтанолamine. Еще больший эффект упрочнения бумаги достигается при использовании низкомолекулярного аморфизированного продукта в альтернативной технологии получения бумаги аэродинамическим способом формования в условиях дефицита воды и отсутствия фибриллирования. Добавка 9,9% деполимеризованного и аморфизированного моноэтаноломином продукта способствует увеличению прочности на разрыв примерно на 55%. Нельзя недооценивать роль редуцирующих групп, образование которых существенно возрастает при частичном кислотном гидролизе [2].

Другим углеводным связующим, которое мы использовали в качестве добавки при получении бумаги, была оксицеллюлоза. Для ее получения применяли селективный окислитель – газообразную двуокись азота. Содержание карбоксильных групп определяли ацетатным методом. Количество карбоксильных групп оказывает существенное влияние на способность оксицеллюлозы проявлять свойства «связующего» при получении бумаги. Выявлен максимум на зависимости прочности от количества карбоксильных групп в добавляемом продукте.

Вывод

Комплексом физико-химических методов показано влияние химической модификации углеводного связующего в композиции волокнистой массы на механическую прочность бумаги: сопротивление разрыву, излому, продавливанию.

Литература

1. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Химия, 1976. – 231 с.
2. Байкова В. С., Осовская И. И. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2015. – № 6. – С. 74–78.
3. Байкова В. С., Осовская И. И., Полторацкий Г. М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья, 2015. – № 1. – С. 175–180.
4. Байкова В. С., Осовская И. И., Авакумова А. В. Эффективность воздействия озона и диоксида хлора на свойства сульфатной лиственной целлюлозы // Химические волокна, 2015. – № 3. – С. 27–31.

ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Е. С. Сашина

Выделяемый из древесины и других растительных продуктов волокнообразующий полимер целлюлоза представляет собой важный источник сырья для получения широкого спектра материалов для текстильной промышленности, медицины и других отраслей. Технология переработки древесной целлюлозы через растворы постоянно совершенствуется, в том числе в области поиска новых растворителей. После вискозного и Лиоцелл – процессов наиболее перспективными оказались ионные жидкости (ИЖ), запатентованные в 2002 г. как новые растворители целлюлозы. Это органические соли, выдерживающие без разложения нагрев по крайней мере до 200 °С, в том числе в присутствии целлюлозы и воды. После формирования волокон ионные растворители могут быть регенерированы и возвращены в технологический процесс, а отсутствие выбросов их паров в атмосферу удовлетворяет всем требованиям экологии. С 2013 г. в Финляндии производится коммерческий выпуск волокон по новой технологии *Ioncell-F*, которая позволяет перерабатывать через растворение в ИЖ древесную целлюлозу, отходы целлюлозных материалов включая гемицеллюлозы и лигнин, бумагу и картон.

В докладе рассмотрены физико-химические проблемы современной технологии растворения и формования растворов древесной целлюлозы. Проанализировано влияние химической структуры ионных растворителей с азотсодержащими гетероциклическими катионами имидазолия и пиридиния на растворимость в них целлюлозы. Показано, что последняя зависит от характера распределения электронной плотности в ионных парах и определяется их химическим строением. Ионные жидкости переводят целлюлозу в растворенное состояние путем сольватации, при этом анион растворителя образует водородные связи с протонами гидроксильных групп полимера. Параметр основности Камлета – Тафта может служить характеристикой растворяющей способности ИЖ по отношению к целлюлозе. Разбавленные растворы целлюлозы в ионных жидкостях представляют собой растворы агрегатов – остатков первоначальной кристаллической структуры, которые служат центрами кристаллизации при формовании.

ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТУПЕНИ ОЗОНИРОВАНИЯ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. В. Орлова, Е. Д. Софронова, В. А. Липин

Целлюлоза – один из наиболее широко применяемых природных полимеров, использующийся в качестве исходного сырья для производства полимерных композиций в фармацевтике, косметологии, медицине и других областях.

Одним из важнейших этапов производства целлюлозы для химической переработки является отбелка. Грамотно организованная последовательность ступеней отбелки целлюлозной массы определяет качество готовой продукции. Корректный выбор отбельных реагентов и их режима применения оказывает значительное влияние на операционные затраты и прибыльность предприятия.

Целью отбеливания для химической переработки является удаление нецеллюлозных компонентов, придающих целлюлозе цветность и придание ей определённых физико-химических свойств.

Современная технология отбелки представляет собой сложный многоступенчатый процесс, включающий обработку небелёной массы химическими и биологическими химикатами. При выборе использования отбеливающих реагентов учитываются химическая стабильность продукта, безопасность производства, транспортировка и хранение реагентов и готовой продукции, экономика производства, доступность сырья и энергии, географиче-

ское положение и инфраструктура, баланс химикатов на целлюлозном заводе, состояние окружающей среды.

В современной мировой практике применение молекулярного хлора и гипохлорита сводится к минимуму. Альтернативными химическими реагентами выступают комбинация диоксида хлора с озоном, отбелка пероксидом водорода и кислород [1].

Варьирование селективных и неселективных химических реагентов, позволяет получить целлюлозу с высокими показателями белизны и α -целлюлозы.

Для достижения необходимой степени белизны используют селективные реагенты: хлор, гипохлорит хлора, диоксид хлора, озон, которые вступают в химические реакции с хромофорными группами лигнина, обесцвечивая их. Преимуществом отбелки целлюлозы с использованием диоксида хлора является его избирательное действие на лигнин, при максимальном сохранении структуры клетчатки волокна. Диоксид хлора окисляет альдегидные группы до карбоксильных, способствуя стабилизации белизны, аналогичным свойством обладает менее токсичный пероксид водорода [2].

Для выделения труднодоступной части гемицеллюлозы и лигнина между ступенями обработки окислителями применяют неселективные реагенты. Окислительное щелочение с пероксидом водорода или холодное облагораживание представляют собой наиболее эффективные варианты для повышения α -целлюлозы. Экономическая целесообразность использования обработки целлюлозы высококонцентрированным раствором щелочи при низких температурах диктуется требованиями к содержанию «чистой» целлюлозы.

При выборе последовательности отбелки стандартным решением является применение диоксида хлора на первой ступени отбелки и на последней. На сегодняшний день технико-экономические возможности позволяют добиться высокого качества при замене на другие окислители: озон, кислород, пероксид.

Для получения целлюлозы с высокими показателями чистоты применяют гидроксид натрия, кислород, пероксид водорода, которые размягчают структуру клетки, способствуя выделению оставшихся гемицеллюлоз и лигнина.

Наиболее оптимальной системой отбеливания целлюлозы для химической переработки является технология, включающая последовательность ступеней отбеливания: озонирование – отбелка диоксидом хлора – горячее облагораживание с добавлением перекиси водорода – совместная отбелка пероксидом водорода и кислородом.

Введение в систему отбелки ступеней озонирования и обработки пероксидом водорода продиктовано необходимостью сократить потребление диоксида хлора в процессе отбеливания для максимального уменьшения об-

разования хлорорганических соединений. Использование ступени озонирования позволяет получать высококачественную целлюлозу для химической переработки, а также повысить экологичность процесса отбели, за счёт сокращения применения диоксида хлора, и уменьшить затраты на химикаты, в частности озон, кислород и пероксид водорода, так как данные виды реагентов будут производиться на территории предприятия.

В сравнении с другими схемами, данная технологическая последовательность отбели позволяет снизить срок окупаемости вновь создаваемых объектов в 1,5–2 раза.

Литература

1. Liu Y. et al. Dissolving pulp market and technologies: chinese prospective // BioResources, 2016. – V. 11, № 3. – P. 7902–7916.

2. Пен Р. З., Каретникова Н. В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья, 2005. – № 3. – С. 61–73.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ЛИГНИНА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ФОТОИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова,
Архангельск, Россия

**Д. С. Косяков, И. И. Пиковской, Н. В. Ульяновский,
И. С. Шаврина, Е. В. Ипатова**

Лигнин является вторым по распространённости растительным полимером (после целлюлозы) и играет ключевую роль в формировании механической стойкости, жесткости тканей сосудистых растений. За последнее столетие структура лигнина, в основе которого лежат фенилпропановые единицы, была описана как сложный, разветвленный полимер, продукт ферментативной энзиматической окислительной полимеризации трех мономерных ароматических соединений: кониферилового, синапового и *n*-кумарового спиртов [1]. В настоящее время известно, что лигнин является очень перспективным источником большого круга ароматических соединений, альтернативных ископаемым углеводородам. Для решения такой нестандартной задачи, как исследование тонкой структуры высоколабильных и сложных объектов как лигнины, необходимо использовать самые современные методы физико-химического анализа. В последние годы большинство специалистов в области аналитической химии внедряют методы масс-спектрометрии в практику исследования лигнина параллельно с бурным развитием техники масс-спектрометрического анализа [2].

Нами предложены новые подходы к получению масс-спектров природных и технических лигнинов, с применением химической ионизации и допированной ацетоном фотоионизации при атмосферном давлении в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки, что позволило зарегистрировать в масс-спектрах древесных лигнинов порядка 2000 пиков олигомеров с массами до 2 кДа (рис. 1). Подход был успешно применен для изучения продуктов щелочного сольволиза гидролизного лигнина [3]. Установлено, что масс-спектр продуктов деполимеризации гидролизного лигнина включает порядка 7 тыс. пиков олигомеров, содержащих до 10 ароматических звеньев со средней молекулярной массой 150 Да. Изучение компонентного состава фрагментов макромолекул, полученных в результате диссоциации, активированной соударениями, ионов-предшественников в широком диапазоне m/z открыло возможности для экспрессной оценки особенностей функционального состава и природы различных препаратов лигнина.

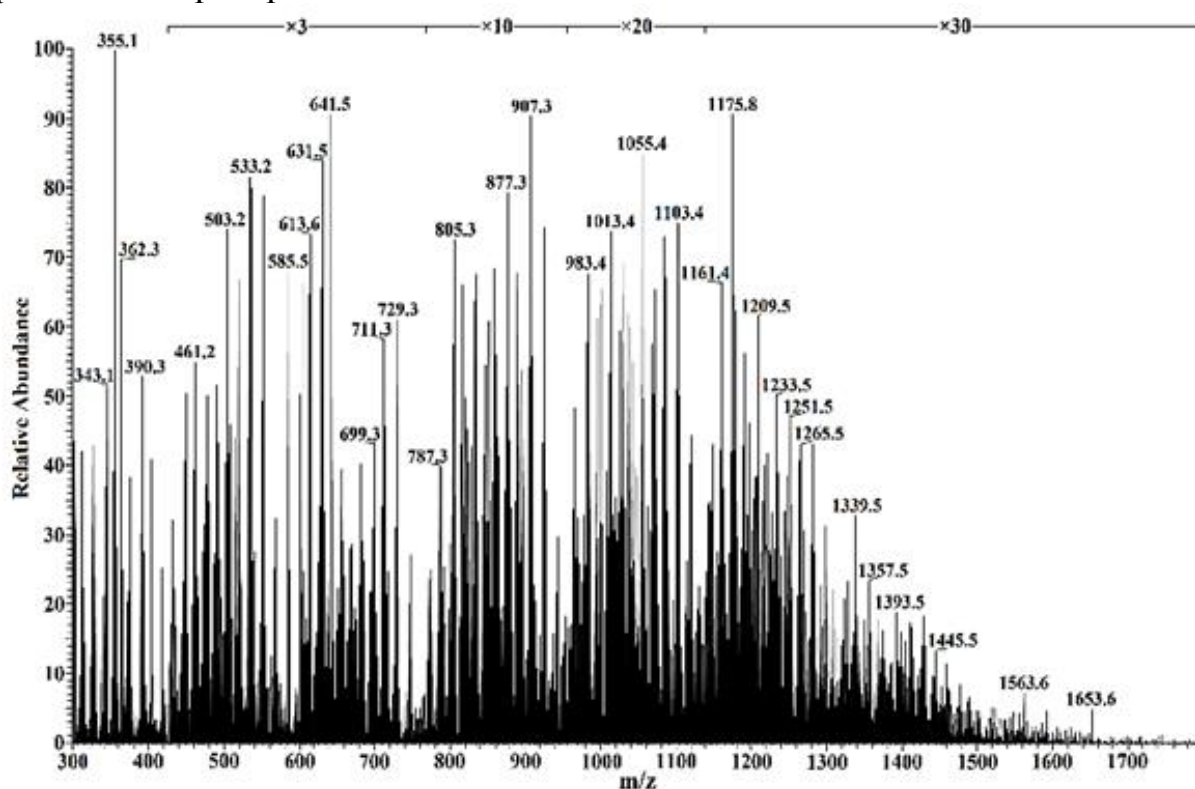


Рисунок 1. – Масс-спектр диоксанлигнина ели, полученный в режиме фотоионизации при атмосферном давлении

Привлечение методов хемометрики для обработки масс-спектров высокого разрешения, а также визуализация данных по элементным составам олигомеров методом ван Кревелена открыли возможности для сравнения лигнинов различных растений и изучения их трансформации в природных и технических процессах (рис. 2).

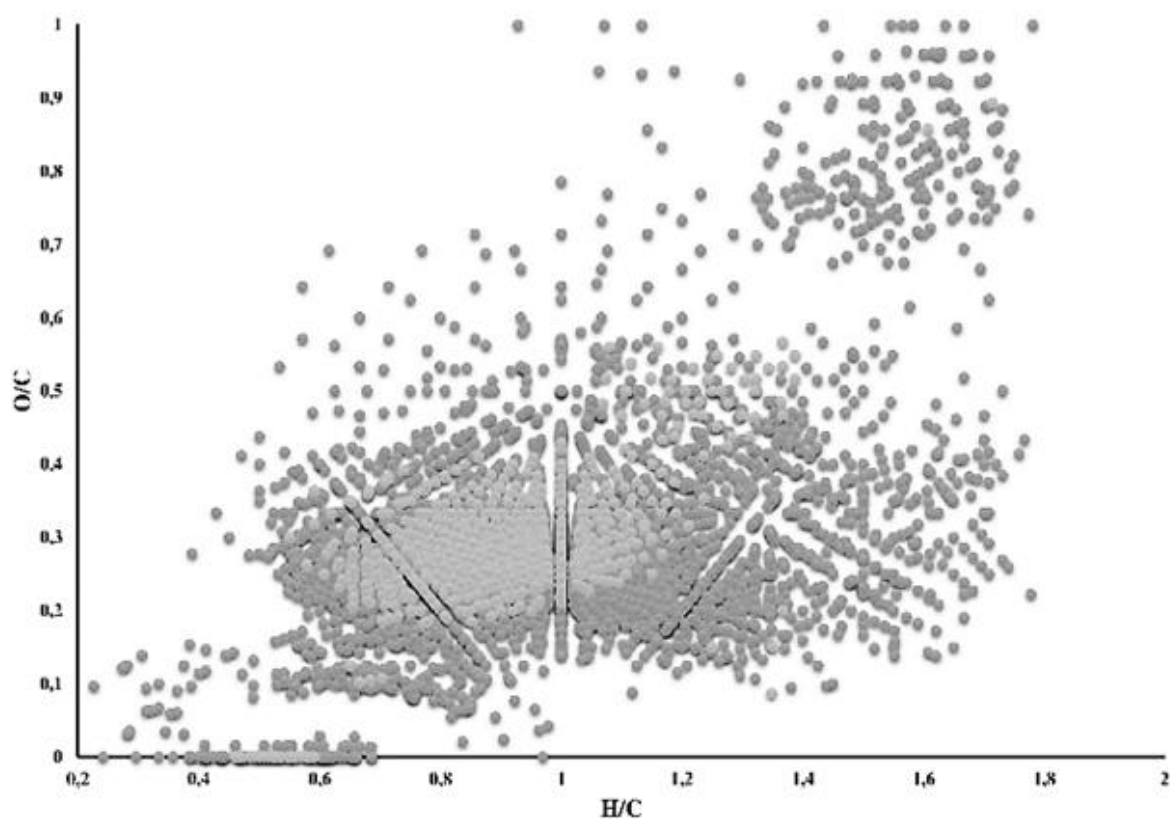


Рисунок 2. – Диаграмма ван Кревелена продуктов щелочного сольволиза технического гидролизного лигнина

Литература

1. Heitner C., Dimmel D. R., Schmidt J. A. Lignin and Lignans: Advances in Chemistry. – CRC Press, Boca Raton, 2010. – 637 p.
2. Reale S. et al. Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins // Mass Spectrometry Reviews, 2004. – V. 23, № 2. – P. 87–126.
3. Kosyakov D. S. et al. Study of Products of the Alkaline Decomposition of Hydrolysis Lignin by Atmospheric Pressure Photoionization High-Resolution Mass Spectrometry // Journal of Analytical Chemistry, 2017. – V. 72, № 1. – P. 1396–1403.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00705) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М. В. Ломоносова.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ С МОДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ЛИГНИНА

Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,
Архангельск, Россия

**А. В. Ладесов, А. В. Белесов, И. И. Пиковской,
Н. В. Ульяновский, Д. С. Косяков**

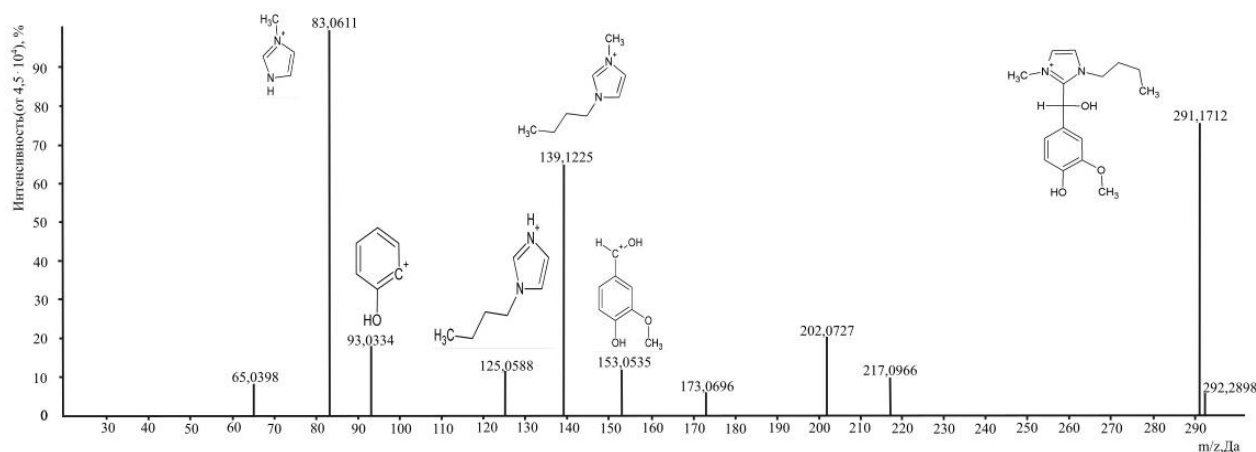
Ионные жидкости (ИЖ), способные целиком растворять лигноцеллюлозную биомассу [1], находят применение в качестве растворителей для создания новых экологически безопасных химических технологий [2], включающих в себя фракционирование возобновляемого растительного сырья на полисахаридную и лигнинную составляющие [3]. Перспективно применение бинарных смесей с ИЖ. В работе [4] было обосновано применение системы 1-бутил-3-метилимидазоля ацетат – диметилсульфоксид ([BMIm]Ac-DMCO) с содержанием соразтворителя до 40% для фракционирования древесины.

Ранее было определено повышение содержания азота для диоксанлигнина ели (0 и 2,8% до обработки и после обработки), а также изменения ряда других параметров (молекулярная масса, содержание функциональных групп и температуры стеклования), обработанного [BMIm]Ac-DMCO (20% масс.). При этом тщательная промывка водой не приводила к уменьшению содержания азота. Это свидетельствует об образовании устойчивого комплекса [BMIm]-лигнин.

Экспериментальная проверка строения комплекса с использованием модельных соединений (МС) хвойного лигнина (ванилин, ванилиновый спирт, сиреневый альдегид и феруловая кислота) является целью настоящего исследования. К его задачам относятся определение возможного строения комплекса, образующегося при взаимодействии бинарной смеси ИЖ-DMCO (20% масс.) с лигнином ели, оценка влияния временных и температурных факторов на протекание реакции образования предполагаемого комплекса.

Изучение структуры образовавшихся веществ проводили методом масс-спектрометрии (рисунок) с использованием тандемного масс-спектрометра высокого разрешения TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада) и ВЭЖХ системы LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония). Для разделения использовали колонку Zorbax Eclipse Plus C18, 150×3.0 mm, размер частиц 3.5 μm (Agilent Technologies, United States).

После хроматографирования раствора с ванилином и дробления пика предполагаемого вещества было найдено соединение с массой 291,172 7 Да и брутто формулой $[C_{16}H_{23}N_2O_3]^+$, последующее дробление которого позволило обнаружить ионы с массой 153,053 5 и 139,122 5 Да, что свидетельствует о том, что при взаимодействии бинарной смеси с модельным соединением происходит присоединение катиона ионной жидкости через альдегидную связь.



MS-MS спектр анализируемых ионов соединения ванилина с ИЖ

Было обнаружено, что максимальные интенсивности сигнала наблюдаются для ванилина и ванилинового спирта (30.00 , 2.10 , 0.27 , 0.02 у.е. $\cdot 10^{-5}$ для ванилина, ванилинового спирта, сиреневого альдегида и феруловой кислоты). Повышение температуры от 80 до 120 °C увеличивает интенсивность сигнала не для всех МС. Наблюдается рост сигнала для феруловой кислоты и ванилинового спирта (0.002 – 0.300 и 0.021 – 2.000 у.е. $\cdot 10^{-6}$), снижение для ванилина (3.00 – 1.10 у.е. $\cdot 10^{-6}$) и остаётся без изменения для сиреневого альдегида. При увеличении времени обработки наблюдается небольшой рост интенсивности сигнала вплоть до 8 часовой обработки (1.48 – 1.97 у.е. $\cdot 10^{-6}$ для ванилина при 2 и 8 ч).

Таким образом, было показано, что при взаимодействии с МС образуется устойчивое соединение со связью через альдегидный атом углерода. Это позволяет сделать предположение о том, что при взаимодействии с лигнином катион ионной жидкости присоединяется аналогичным способом. Варьирование времени обработки свидетельствует о том, что образование соединения происходит почти мгновенно, поэтому можно предполагать, что при варке древесины глубина взаимодействия с лигнином будет зависеть от степени проникновения ионной жидкости в структуру древесины. Результаты экспериментов по изменению температуры свидетельствуют о неоднозначном её влиянии на процесс образования комплекса ИЖ-лигнин.

Литература

1. Kilpelainen I. et al. Dissolution of wood in ionic liquids // Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. – V. 55, № 22. – P. 9142–9148.
2. Sun J. et al. One-pot integrated biofuel production using low-cost biocompatible protic ionic liquids // Green Chemistry, 2017. – V. 19, № 13. – P. 3152–3163.
3. da Costa Lopes A. M. et al. Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation // Sustainable Chemical Processes, 2013. – № 1:3. – P. 1–31.

4. Ладесов А. В. и др. Фракционирование древесины с применением бинарного растворителя ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия - диметилсульфоксид // Журнал прикладной химии, 2018. –Т. 91, № 4. – С. 594–601.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 18-33-00705) и Министерства образования и науки РФ (Уникальный идентификатор RFMEFI59417X0013) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М. В. Ломоносова.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И НАНОФИБРИЛЛ ХИТИНА

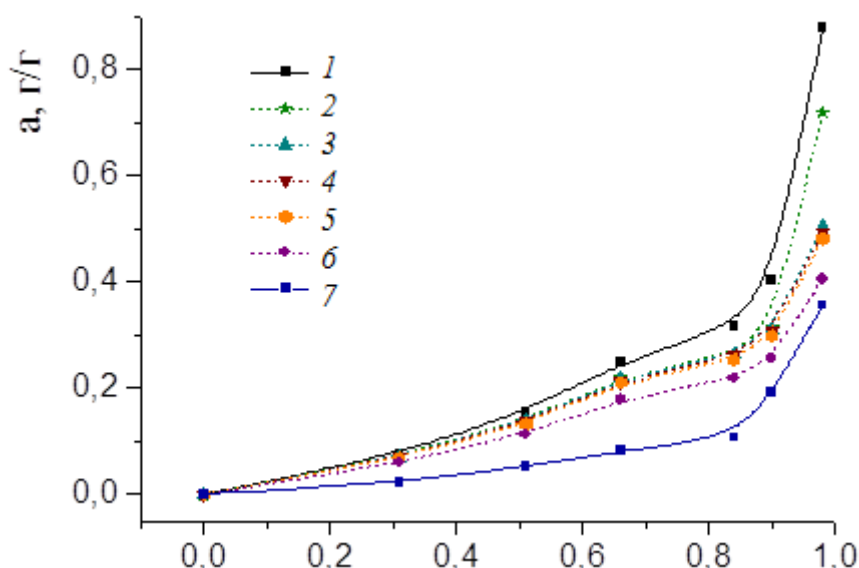
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Е. Н. Дресвянина, А. Н. Юденко, С. Ф. Гребенников

В настоящее время хитозан находит все более широкое применение в медицине и биотехнологиях. Уникальный комплекс нативных свойств: биосовместимость, биоразлагаемость, отсутствие цитотоксичности, бактерицидность определяет перспективность разработки на его основе раневых покрытий, матриц для клеточных технологий, тканевой инженерии и трансплантологии, материалов для ортопедии, гемостатических материалов. Разработка таких материалов предусматривает их дальнейшее использование в условиях повышенной влажности и жидких средах. Хитозан обладает высокой гидрофильностью, вопрос наномодификации материалов на основе хитозана с целью регулирования их гидрофильных свойств, влияющих на протекание клеточных процессов и процесса биорезорбции материала, становится особенно актуальным.

Работа направлена на изучение влияния нанофибрилл хитина на сорбционные свойства композиционных пленок на основе хитозана.

Пленки были получены из раствора хитозана («Biolog Нерре», Германия, ММ=165 кДа, СД=92%) и композиционных растворов, содержащих нанофибриллы хитина (Mavi Sud s.r.l, Италия), в 2%-й уксусной кислоте. Сформованные пленки осаждались в 10%-м растворе NaOH в течение 10 мин, промывались в дистиллированной воде. Сорбционные свойства исследуемых нитей определяли изопиестическим (эксикаторным) методом после выдерживания предварительно высушенных образцов до равновесного состояния в условиях с определенной влажностью воздуха (рисунок).



Изотермы сорбции водяного пара пленками на основе хитозана: 1 – хитозановой пленкой, 2–6 – композиционными плёнками, содержащие наночитины с соотношением хитозан/хитин: 99,5/0,5 (2), 99/1 (3), 95/5 (4), 90/10 (5), 70/30 (6), 7 – хитиновой пленкой

Значения равновесной влажности композиционных пленок снижаются с увеличением содержания наночитина, что особенно проявляется при давлении пара более 0,66. Наибольший эффект заметен при введении наночитина в количестве 1%, дальнейшее увеличение содержания наночитина не способствует значительному снижению величин сорбции. Это свидетельствует о формировании кластерной структуры наполнителя, и как следствие снижении молекулярной подвижности. Аналогичное предположение было высказано в работе [1], где введение наночитина более 1% (перколяционный барьер) приводило к увеличению вязкости композиционных растворов и препятствовало ориентационному вытягиванию волокон, получаемых мокрым способом формования.

Сорбция паров композиционными пленками может быть описана термическим уравнением сорбции ТВМ [2, 3]:

$$a = a_0 \exp \cdot \left(- \left(\frac{-\Delta\mu_1}{E} \right)^n \right) + \alpha(T - T_0),$$

где a – величина сорбции при парциальном давлении пара P и температуре T ; a_0 – предельная величина сорбции при давлении насыщенного пара P_0 и температуре T_0 ; E – характеристическая энергия сорбции; $\Delta\mu_1 = RT \ln P/P_s$ – изменение химического потенциала водяного пара при сорбции; n – ранг распределения Вейбулла, $n=0,33$; α – термический коэффициент сорбции, для пленок из хитина и хитозана $\alpha = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Расчетные величины уравнения ТВМ приведены в таблице.

Расчетные величины уравнения ТВМ

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
a_0 , г/г	1,69	1,33	1,00	0,99	0,95	0,81	0,79
E , Дж/моль	109,2	138,8	203,2	204,7	211,3	218,6	76,5

Введение наночибрилл хитина в количестве более 1% приводит также к снижению значений парциальных мольных энтальпий $\overline{\Delta H}_1$ и энтропий $\overline{\Delta S}_1$ сорбата, рассчитанных по уравнениям [3]. При этом величины изменения значений $\overline{\Delta H}_1$ и $\overline{\Delta S}_1$ не зависят от количества наночибрилл хитина и одинаковы для всех композиционных пленок вдоль всей изотермы сорбции.

Литература

1. Yudin V. E. et al. Wet spinning of fibers made of chitosan and chitin nanofibrils // Carbohydrate Polymers, 2014. – № 108. – P. 176–182.
2. Гребенников С. Ф. и др. Сорбционные процессы в наноструктурах аморфно-кристаллических полимеров // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009. – Т. 42, № 4. – С. 191–194.
3. Гребенников С. Ф. Гигрокопические свойства химических волокон. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 85 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОВОЛОКНА ХИТОЗАНА С ПОЛИАМИДОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ БЕСКАПИЛЛЯРНЫМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Инмед», Санкт-Петербург, Россия

**А. М. Бочек¹, Н. М. Забивалова², Е. Н. Бражникова²,
М. С. Анфёрова², В. К. Лаврентьев¹**

Синтетические и природные полимеры, используемые для получения нановолокон, обладают как достоинствами, так и недостатками (различия в механизмах и скорости биодеструкции, в физико-механических и физико-химических (гидрофильные и гидрофобные) свойствах и т.п.). В последние годы много работ было опубликовано по получению нановолокон хитозана из растворов полисахарида в ряде органических кислот и органических растворителей. Не менее интересными свойствами обладают нановолокна на основе полиамидов. В отличие от водорастворимых полимеров, таких как полиэтиленоксид и поливиниловый спирт, полиамиды (ПА) типа ПА-6 и ПА-66 устойчивы к воздействию воды (влаги).

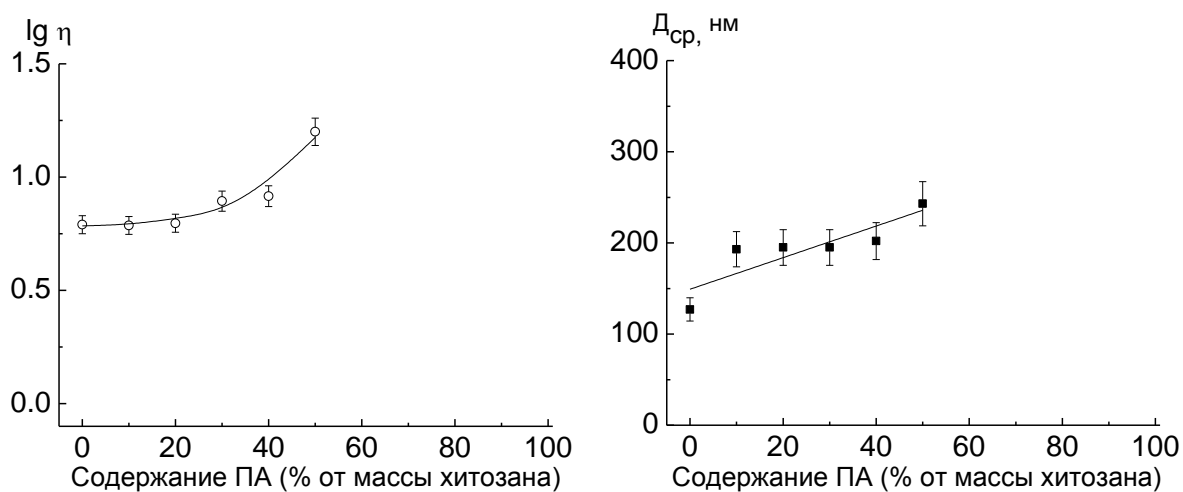
Расширения функциональных свойств материалов на основе нановолокон можно достичь путем совмещения полимеров в общем растворителе и по-

лучения композиционных материалов на их основе. Смешанные нановолокна ПА–хитозан представляют научный и практический интерес в связи с тем, что хитин и хитозан могут быть совместимы с полиамидами (ПА-6 или ПА-66).

Целью настоящей работы является исследование влияния добавки ПА к растворам хитозана в уксусной кислоте (УК) на свойства растворов смесей, структурную организацию полимеров и морфологию нановолокон.

В работе использовали хитозан (ХТЗ) с ММ 110 кДа и степенью деацетилирования (СД) 97%, полиэтиленоксид (ПЭО) с ММ 900 кДа (Sigma Aldrich, США), полиамид марки ПА 6/66-3 (ООО «Анид», г. Екатеринбург) и 99.8%-ю уксусную кислоту (УК). Были приготовлены 2%-е растворы хитозана с разным содержанием ПА. Нановолокна получали бескапиллярным методом электроформования по технологии «NanoSpider» на установке NS LAB 500 («Elmarco», Чехия). Для получения нановолокон использовали растворы смесей ХТЗ/ПА 6/66-3 с разным соотношением полимеров (до 50% полиамида по отношению к хитозану).

Изучены условия получения нановолокон бескапиллярным методом электроформования из растворов смесей хитозана с полиамидом ПА 6/66-3 в 75%-й уксусной кислоте. С увеличением в растворах хитозана доли полиамида наблюдается увеличение вязкости растворов смесей полимеров и среднего диаметра волокон от 200 до 300 нм (рисунок).



Изменение вязкости растворов и среднего диаметра полученных волокон в зависимости от содержания ПА 6/66-3

Получены бездефектные композиционные нановолокна, содержащие в своем составе 40% ПА (от массы ХТЗ). Оба полимера в нановолокнах находятся преимущественно в аморфном состоянии (по данным РСА).

При содержании в смесях больше 40% ПА 6/66-3 происходит образование сверхтонких нановолокон ПА (20-30 нм) в виде сетки. Наличие сверхтонких нановолокон в нетканом материале связано с особенностями электроформования ПА и зависит от химического строения полиамида.

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ N,O-КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА С ДОБАВКАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

А. М. Бочек, И. Л. Шевчук

Природные полимеры остаются востребованными и в будущем будут широко использоваться по ряду причин, к которым относятся их воспроизводимость в природе, способность к биоразложению, биосовместимость [1–3]. Хитин является вторым по распространению в природе после целлюлозы, и его производные занимают все более заметное место во многих отраслях [4]. Хитин растворяется в ограниченном числе растворителей, удобных для практического применения. Хитозан (ХТЗ) растворяется в подкисленных водных средах, и он находит все более широкое применение в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, фармацевтике, биомедицине и косметике. Ограничивает области применения хитина и хитозана отсутствие их растворимости в воде. С целью придания хитину и ХТЗ растворимости в воде проводят их химическую модификацию. Получены водорастворимые производные ХТЗ, содержащие гидроксипропильные, карбоксиметильные, карбоксиэтильные, сульфатные, фосфатные группы, а также водорастворимые сополимеры ХТЗ. Наиболее доступным способом получения водорастворимого производного ХТЗ является синтез карбоксиметилхитозана (КМ-ХТЗ). Условия синтеза КМ-ХТЗ близки к условиям (технологии) производства широко применяющейся карбоксиметилцеллюлозы.

С целью расширения областей применения хитозана получены образцы КМ-ХТЗ и изучены реологические свойства водных растворов КМ-ХТЗ с добавками CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и смеси КМ-ХТЗ с полиэтиленоксидом с добавкой CaCl_2 (таблица). Показано, что в зависимости от степени замещения (СЗ) КМ-ХТЗ растворяется в водных кислых и щелочных средах, но имеется интервал значений рН, в которых эфир хитозана не растворяется. Повышения вязкости водных растворов КМ-ХТЗ (вплоть до гелеобразования) можно достичь путем введения малых количеств CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Растворимость КМ-ХТЗ в зависимости от рН

СЗ/рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50										
0,70										
0,90										
1,00										
	– не растворим									

Литература

1. Šimkovic I. Unexplored possibilities of all-polysaccharide composites // Carbohydrate Polymers, 2013. – V. 95, № 2. – P. 697–715.
2. Liu J., Willför S., Xu C. A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications // Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 2015. – V. 5, № 1. – P. 31–61.
3. Bocek A. M. Prospects for use of polysaccharides of different origin and environmental problems in processing them // Fibre chemistry, 2008. – V. 40, № 3. – P. 192–197.
4. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // Progress in polymer science, 2006. – V. 31, № 7. – P. 603–632.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО (тема № 0096-2016-0004, гос. регистрация № АААА-А 16-116071450050-6).

ПУТИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

Н. Р. Кильдеева

Проблема получения высокопористых материалов на основе биodeградируемых и биосовместимых полимеров в последние годы встает наиболее остро в связи с развитием современных реконструктивных медико-биологических технологий [1]. Кроме того, система сообщающихся пор необходима для использования полимерного материала в качестве биосорбента в процессах детоксикации организма, а также для интенсификации диффузионных процессов при создании систем с контролируемым выделением лекарственных веществ или материалов с высокой влагоудерживающей способностью.

Путем совершенствования и разработки новых методов переработки полимеров, таких как электроформование [2] и криотропное гелеобразование [3, 4] получены волокнистые материалы из нано- или ультратонких волокон, широкопористые гидрогелевые материалы различной физической формы, волокнистые материалы с наноразмерными покрытиями. Их непосредственное использование, а также включение в структуру биологически активных веществ позволяет получать новые медицинские изделия, высокоэффективные биосорбенты, раневые покрытия, системы адресной доставки лекарств, матрицы для биоинженерии.

В докладе рассмотрены три основных метода получения полимерных материалов с большим объемом пор: метод электроформования, метод фазового разделения и метод криотропного гелеобразования.

Метод фазового разделения рассмотрен на примере системы биodeградируемых полиэфигов: полигидроксибутирата и поликапролактона. Были получены композитные пленки с различным размером пор и градиентным составом, обладающие антимикробной и протеолитической активностью. Из формовочных композиций эквимассовой смеси полимеров, растворенных в хлороформе, путем электроформования со свободной поверхности на установке NS-LAB 200 Nanospider были сформованы волокна с бимодальным распределением волокон по толщине, что является результатом воздействия электрического поля на систему, содержащую деформируемые частицы изолированной фазы, сформированные в процессе испарения хлороформа фазового разделения в системе полимер-полимер-растворитель. структура является оптимальной для создания биodeградируемых матриц для выращивания тканей живых организмов: тонкие волокна обеспечат прикрепление клеток к полимерной матрице, а более толстые создают возможности для их роста и пролиферации за счет больших объемов межволоконного пространства [1].

Таким образом, электроформование, в отличие от других способов формирования материалов с пористой структурой, за счет процессов фазового разделения и самоорганизация волоконистых структур в электростатическом поле является простым и технологичным средством получения волоконистых матриц с взаимосвязанной системой пор и размерами волокон в субмикронном диапазоне [5]. В докладе также проиллюстрированы возможности метода электроформования для создания атравматичных раневых покрытий на основе хитозана и тонковолокнистых систем с контролируемым высвобождением биологически активных соединений.

Методом криотропного гелеобразования из растворов хитозана и его производных в присутствии сшивающих реагентов были получены широкопористые биосорбенты для выделения из радионуклидов из биологических жидкостей, а также биodeградируемые матрицы для реконструктивных медицинских технологий.

Проведенные исследования показали, что полученные сшитые дженипином хитозановые материалы в набухом состоянии обладают развитой системой взаимосвязанных пор, что наряду с их биodeградируемостью и высокой влагоудерживающей способностью, обеспечивающей материалу биомеханическую совместимость и атравматичность, является предпосылками для успешного использования материала в качестве 3D-подложек для культивирования животных клеток. Хитозан поддерживает рост ряда клеточных линий, а гидрогели на его основе способны создавать для таких пролиферирующих клеток подходящие биомиметическое микроокружение. Установлено отсутствие цитотоксичности таких подложек, продемонстрированы рост

и пролиферация фибробластов при их культивировании на криоструктуратах сшитого дженипином хитозана. Все это открывает возможность успешного использования таких материалов для регенеративной медицины.

Литература

1. Lanza R., Langer R., Vacanti J. P. (ed.). Principles of tissue engineering. – Academic press, 2011. – 325 p.
2. Laurencin W. J., Cateson C. T., Tuan E. J. Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering // Journal of Biomedical Materials Research, 2002. – V. 60, № 4. – P. 613–621.
3. Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии, 2002. – Т. 71, № 6. – С. 559–585.
4. Никоноров В. В., Кильдеева Н. Р., Лозинский В. И. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2010. – Т. 52, № 8. – С. 1436–1443.
5. Бычук М. А., Кильдеева Н. Р., Куринова М. А. Получение биодegradуемых полимерных матриц методом электроформования // Химические волокна, 2014. – № 6. – С. 12–16.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Госзадания (проект № 10.7554.2017/8.9).

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЛАТЕКСЫ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

¹Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

Л. В. Редина

Латексы полифторалкилакрилатов (ПФАА) широко применяются для модифицирования поверхностных свойств химических волокон [1]. При обработке волокнистых материалов лиофобные частицы латексов, располагаясь на поверхности волокна, образуют защитный слой, снижающий поверхностную энергию субстрата. Следствием этого является уменьшение адгезии текстильных материалов по отношению к различным веществам, в том числе снижение смачиваемости и диффузии во внутренние слои волокна жидкостей различной химической природы, особенно с низким поверхностным натяжением, т.е. материал приобретает масло-, водоотталкивающие или антиадгезионные свойства.

Эффективность технологического процесса модифицирования волокнистых материалов фторполимерами определяется не только низкой стоимо-

стью самого латекса, снижением расхода полимера, необходимого для модификации волокна, и минимизации энергозатрат на сушку и термообработку модифицированных материалов, но и собственно эффектом модифицирующего действия применяемого латекса – уровнем сообщаемых антиадгезионных свойств. Достижение этого эффекта может быть обеспечено за счет перехода к использованию нанодисперсий ПФАА. Поскольку сорбционный слой частиц латекса, осевших на волокно в результате гетерокоагуляции, в зависимости от размера частиц занимает лишь тысячную или сотую долю поверхности [2], наличие наноразмерных частиц в составе дисперсий ПФАА резко повышает эффективность их использования для придания антиадгезионных свойств волокнистому материалу благодаря повышению равномерности распределения модифицирующего слоя и доли модифицированной поверхности. Кроме того, вследствие большого избытка поверхностной энергии адгезионное взаимодействие наноразмерных частиц с твердой поверхностью существенно выше, чем взаимодействие крупноразмерных, что обуславливает их лучшее закрепление на субстрате.

Уменьшение размеров частиц латексов можно осуществлять, используя физические и химические методы, в частности, различные приемы диспергирования готовых латексов или управляя этим процессом на стадии их получения. Среди физических методов воздействия на готовые латексы, позволяющих снизить размер их частиц, более эффективным по сравнению с механическим диспергированием является ультразвуковая обработка. Использование таких латексов для модифицирования волокнистых материалов позволило несколько повысить уровень антиадгезионных свойств. Более значительное снижение размера латексных частиц до нанометрового диапазона было достигнуто при направленном изменении механизма образования полимерно-мономерных частиц в процессе синтеза полимера с образованием латекса ПФАА. В качестве такого способа был использован метод миниэмульсионной полимеризации. В результате, согласно данным, полученным методами динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии, образуется водная дисперсия ПФАА с размером частиц 15–50 нм [3].

Литература

1. Исикава Н. Соединения фтора. Синтез и применение. – М.: Мир, 1990. – 407 с.
2. Волков В. А., Жиронкин А. Н., Сорокина Л. А. Влияние коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих полимеров и фторуглеродных ПАВ на модификацию тканей // Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1996. – № 2. – С. 63–68.
3. Редина Л. В., Гореславец Е. Ю. Получение новых типов фторполимерных латексов // Вестник Санкт-Петербургского государственного уни-

верситета технологии и дизайна. Серия 1, 2016. – № 3. – С. 100–102.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Госзадания (проект № 10.7554.2017/8.9).

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА В РЕСТАВРАЦИИ ОСТАНКОВ АРХИДИСКОДОНА

¹Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент,
Республика Узбекистан

²Геологический музей», Ташкент, Республика Узбекистан

³Национальный институт художеств и дизайна им. К. Бехзода, Ташкент, Республика Узбекистан

**Н. Р. Вохидова¹, А. Ш. Ахмедшаев², А. Абдуразаков³,
В. О. Кудышкин¹, С. Ш. Рашидова¹**

Известно, что синтетические и модифицированные природные полимеры, в частности поливинилацетат, цианакрилаты, метакрилаты и др. благодаря своим ценным эксплуатационным свойствам эффективно применяются в реставрационной практике [1].

Особенностью применения полибутилметакрилата (ПБМА) в реставрации археологических экспонатов связано с тем, что он является универсальным материалом. Его можно применять на различных этапах реставрации, а также консервации экспонатов из различных материалов. ПБМА является стабильным в широком интервале температур (от -10 до +60 °С), химически инертным, светостойким полимером, растворяется в различных органических соединениях, так что при необходимости его можно экстрагировать из объекта реставрации.

ПБМА был внедрен в реставрацию в 1949 г. сотрудником Государственного Эрмитажа П. И. Костровым. Впервые ПБМА был использован для полевой консервации и реставрации росписей по лессу из раскопок Пянджикента. Обращение к ПБМА было продиктовано, с одной стороны, полной непригодностью водных растительных и животных клеев для закрепления лесса и клеевой живописи, а с другой, недостаточной проникающей способностью виниловых смол (ПВА и ПВБ), образующих пленку на поверхности объекта [2].

Полимеризация бутилметакрилата по радикальному механизму известна давно. Изучены вопросы регулирования полимеризации этого мономера в присутствии агентов передачи цепи различной природы. Выявленные закономерности послужили основой для разработки подходов к получению

полимеров класса метакрилатов с заданными молекулярными характеристиками [3, 4].

Важным аспектом, обуславливающим актуальность данной работы, является то, что ПБМА представляет большой интерес в качестве покрытия-консерванта археологических объектов. По подсчетам, проведенным в Институте археологии АН РУз (2005 г.), в Узбекистане расположены 5 391 археологических и 279 архитектурных памятников, функционирует более 500 музеев, в которых хранятся богатейшие коллекции историко-культурного наследия [5].

Несмотря на определенные достижения, накопления значительного опыта и знаний, существует ряд проблем. Прежде всего, отсутствие необходимых реставрационных и консервационных материалов, пригодных для использования в наших климатических условиях. В связи с этим, ранее нами синтезированы образцы ПБМА с низкой молекулярной массой (ММ) в присутствии агентов передачи цепи для консервации музейных экспонатов с пористой структурой, изготовленных из глины. В 2013 г. на территории Ташкентской области была обнаружена уникальная археологическая находка – останки архидискодона. Для реставрации этой находки были синтезированы образцы ПБМА с регулируемой ММ в присутствии аллилбензола [6].

С целью консервации объекта приготовлены 0,5–3,0%-е растворы ПБМА с ММ $30\text{--}40 \times 10^3$, для склеивания использованы 15–20%-е растворы с ММ 120×10^3 . В качестве растворителей использованы ацетон и ксилол (х.ч.). В настоящее время реставрированные останки архидискодона пополнили коллекцию Геологического музея Узбекистана (рисунок) [7].



Останки архидискодона в экспозиции Геологического музея Узбекистана

Таким образом, по разработанной опытной технологии наработаны образцы ПБМА с ММ $30-120 \times 10^3$. Растворы ПБМА с заданной ММ применены в качестве покрытий для реставрации и консервации ископаемого архидискодона, предшественника мамонта. Установлено, что применение для этих целей ПБМА с невысокой молекулярной массой способствует увеличению механической прочности объектов за счет проникновения макромолекул в поры объекта.

Литература

1. Никитин М. К., Мельникова Е. П. Химия в реставрации. – Л.: Химия, 1990. – 302 с.
2. Костров П. И. Техника живописи и консервация росписей Древнего Пянджикента // Живопись Древнего Пянджикента, 1954. – С. 159–193.
3. Вохидова Н. Р. Синтез гомо- и диблок сополимеров бутилметакрилата в присутствии ингибирующих агентов: дисс. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 2008. – 120 с.
4. Кудышкин В. О., Вохидова Н. Р., Рашидова С. Ш. Регулирование радикальной полимеризации в условиях слабого ингибирования. – Ташкент: ФАН, 2016. – 192 с.
5. Абдуразаков А. А. Некоторые актуальные вопросы сохранности и реставрации музейных коллекций // Сб. тезисов междунар. научно-теорет. конф. «Проблемы реставрации историко-культурного наследия в Центрально-азиатском регионе. Основная стратегия развития». – Ташкент, 2005. – С. 70–72.
6. Кудышкин В. О. и др. О применении аллилбензола и аллилфенилового эфира в качестве агентов передачи цепи в радикальной полимеризации // Журнал прикладной химии, 2004. – Т. 77, № 6. – С. 1007–1010.
7. Геологический музей Узбекистана выставил уникальный экспонат, возраст которого 2,5 млн лет // Podrobno.uz. Режим доступа: <http://podrobno.uz/cat/calche/ostanki-mamonta-vistavleni-v-muzee-uzbekistana/>. – (Дата обращения 30.06.2018).

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина,
Саратов, Россия

П. А. Бредихин, Ю. А. Кадыкова, С. В. Арзамасцев, С. Г. Калганова

Достижение эффективного взаимодействия компонентов на границе их раздела, формирование межфазных переходных слоёв, повышение физико-химической совместимости компонентов композиционного материала (КМ) возможно при комплексной модификации полиэтиленовых КМ. При этом помимо модификации базальта была также применена физическая модификация полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и полипропилена (ПП) коронным разрядом.

Для комплексно-модифицированных базальтопластиков был проведен полный факторный эксперимент, в котором в качестве параметров оптимизации были выбраны ударная вязкость (Y_1), изгибающее напряжение (Y_2) и твердость по Бринеллю (Y_3), а в качестве факторов – содержание наполнителя в композиции (X_1), содержание модификатора в композиции (X_2) и сила тока коронного разряда (X_3).

В результате проведенных расчетов были получены следующие уравнения регрессии для КМ на основе ПЭНД:

$$Y_1 = 50,375 + 0,375X_1 + 0,375X_2 + 1,125X_3 - 0,125X_1X_2 + 0,125X_1X_3 + 0,125X_2X_3;$$
$$Y_2 = 45,625 + 0,625X_1 + 0,375X_2 + 0,875X_3 - 0,125X_1X_2 - 0,125X_1X_3 + 0,125X_2X_3;$$
$$Y_3 = 122,125 + 0,625X_1 + 0,375X_2 + 0,875X_3 - 0,625X_1X_2 + 0,375X_1X_3 - 0,625X_2X_3.$$

Для КМ на основе ПП:

$$Y_1 = 71,625 + 0,875X_1 + 0,875X_2 + 1,125X_3 + 0,125X_1X_2 - 0,625X_1X_3 - 0,125X_2X_3;$$
$$Y_2 = 70,625 + 0,625X_1 + 0,375X_2 + 0,875X_3 - 0,125X_1X_2 - 0,125X_1X_3 + 0,125X_2X_3;$$
$$Y_3 = 96,125 + 0,625X_1 + 0,375X_2 + 0,875X_3 - 0,625X_1X_2 + 0,375X_1X_3 - 0,625X_2X_3.$$

Анализ полученных уравнений регрессии показывает преобладающее влияние силы тока коронного разряда на физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов, выбранные в качестве параметров оптимизации, поскольку во всех трех полученных уравнения регрессии максимальные коэффициенты у фактора X_3 .

На основании полученных данных при оптимизации состава методом, предложенным Боксом и Уилсоном (градиентным методом), в качестве базового фактора выбрали силу тока коронного разряда (X_3), а в качестве критерия оптимальности – ударную вязкость (Y_1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, увеличение количества модификатора до 19,5 масс.ч. в составе композиционного материала на основе ПЭНД, а также повышение силы тока коронного разряда до 30 мА приводит к увеличению Y_1 .

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, повышение содержания базальта до 31,5 масс.ч. в составе композиционного материала на основе ПП, увеличение содержания модификатора до 16 масс.ч., а также увеличение силы тока до 30 мА приводит к увеличению Y_1 .

Таблица 1. – Результаты градиентного метода оптимизации состава, комплексно-модифицированного КМ на основе полиэтилена

№ опыта	X_1 , масс.ч	X_2 , масс.ч	X_3 , мА	Y_1 , кДж/м ²
1	30	15,0	15	51,2
2	33	16,5	20	52,0
3	36	18,0	25	52,6
4	39	19,5	30	53,0
5	42	21,0	35	52,8
6	45	22,5	40	52,0
7	48	24,0	45	51,6
8	51	25,5	50	51,0

Таблице 2. – Результаты градиентного метода оптимизации состава, комплексно-модифицированного полимерного композиционного материала

№ опыта	X_1 , масс.ч	X_2 , масс.ч.	X_3 , мА	Y_1 , кДж/м ²
1	20,0	5,0	15	70
2	23,5	8,5	20	71
3	27,0	12,5	25	73
4	31,5	16,0	30	74
5	35,0	19,5	35	73
6	36,5	23,0	40	71
7	38,0	26,5	45	72
8	41,5	30,0	50	70

Оптимальными можно считать композиции № 4, которые имеют наиболее высокий показатель ударной вязкости (Y_1). Дальнейшее увеличение содержания наполнителя и модификатора, а также повышение силы тока обработки гранул ПЭНД и ПП коронным разрядом представляется нецелесообразным, поскольку происходит снижение физико-механических характеристик материала.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПКМ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина,
Саратов, Россия

П. А. Бредихин, Ю. А. Кадыкова, С. В. Арзамасцев, С. Г. Калганова

Для изготовления деталей функционального назначения из разработанных полимерных композиций, на основе термопластичного связующего – полиэтилена (ПЭ) или полипропилена (ПП) и дисперсных наполнителей, предложена технологическая схема (рис.), включающая следующие стадии:

- подготовка сырья;
- смешение компонентов;
- гранулирование полученной композиции;
- формование изделий;
- механическая обработка изделий;
- контроль качества готовой продукции;
- переработка отходов.

Предложенный технологический процесс изготовления деталей функционального назначения отличается вариативностью стадий подготовки сырья, который предполагает:

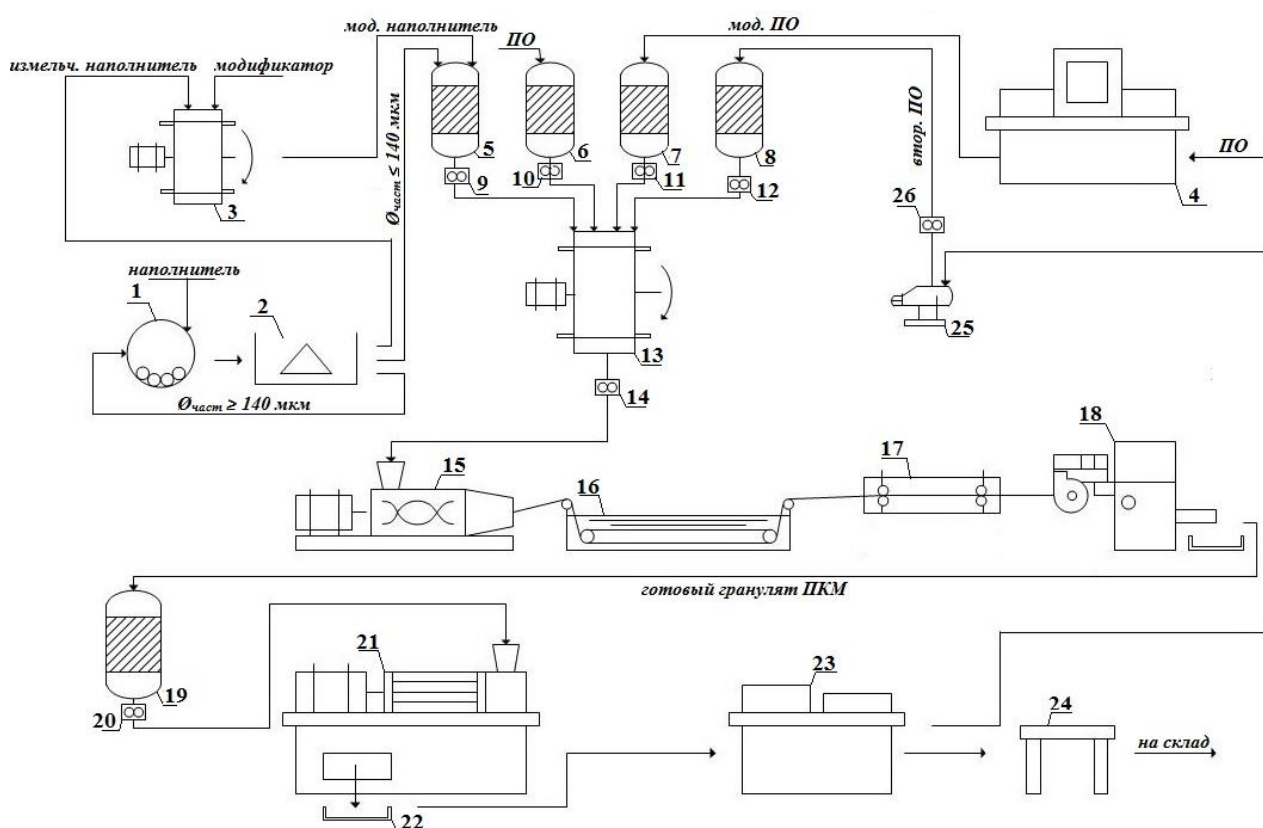
- измельчение базальтового наполнителя в шаровой мельнице 1 в течение 3 ч и затем последующее отделение фракции с размером частиц ≤ 140 мкм на вибросите 2 и его дальнейшее использование без модификации, с последующей загрузкой дисперсного материала в емкость для хранения 5; либо с модификацией частиц базальтового наполнителя посредством смешения его с модифицирующей добавкой в смесителе 3, последующей загрузкой в емкость для хранения 5;

- термопластичное связующее – без модификации поступает в емкость для хранения 6; либо модифицированный коронным разрядом полиолефин из вакуумного поста 4, поступает в емкость для хранения 7.

Частицы наполнителя с $\text{Ø} \geq 140$ мкм поступают на повторное измельчение в дробилку 1. Дисперсный минеральный наполнитель из емкости для хранения 5 одновременно с модифицированным полиолефином, находящимся в емкости для хранения 7, поступает в смеситель 13, из которого композиция посредством дозирующей системы 14 подается в экструдер 15. Стренги готового наполненного материала поступают в ванну охлаждения 16, из которой попадают на вытяжное устройство 17, а затем в гранулятор 18.

Полученный гранулированный композит хранится в емкости 19, откуда через дозатор 20 поступает в литьевую машину 21. Изделие из деталеприемника 22 подвергается механической обработке на станке 23 и последующему контролю качества на столе контроля готовой продукции 24. Детали, соответствующие требованиям нормативной и конструкторской документа-

ции, передаются на склад. Детали, признанные по результатам контроля качества, бракованными вместе с образующимися в ходе механической обработки отходами подвергаются измельчению на дробилке 25 и возврату в технологический процесс через дозатор 26.



Технологическая схема изготовления изделий из комплексно-модифицированных полиолефинов:

1 – шаровая мельница, 2 – вибросито, 3 – смеситель, 5 – вакуумный пост ВУП-4, 5 – 8 – емкости для хранения, 9–12 – дозаторы, 13 – смеситель, 14 – дозатор, 15 – экструдер, 16 – ванна охлаждения, 17 – вытяжное устройство, 18 – гранулятор, 19 – емкость для хранения, 20 – дозатор, 21 – литьевая машина, 22 – деталиеприемник, 23 – станок механической обработки, 24 – стол контроля готовой продукции, 25 – дробилка, 26 – дозатор

Для обеспечения стабильности предлагаемого технологического процесса получения полимерных композиционных материалов на основе модифицированных ПЭ или ПП и базальтовых наполнителей разработаны также технологические рекомендации, включающие технические требования к сырью и вспомогательным материалам и требования к основным технологическим параметрам.

К ВОПРОСУ О СПЕЦИФИКЕ ПЕЧАТИ ПО ТЕРМОУСАДОЧНЫМ ПЛЕНКАМ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

И. Г. Груздева

В последние годы все более широкое применение в области полимерной упаковки находят пленочные термоусадочные этикетки. Популярность таких этикеток легко объяснима: они могут принимать форму любой упаковки, на которую нанесены, способны предохранять ее от вскрытия (например, термоусадочные колпачки на крышках и горлышках бутылок) и обладают привлекательным внешним видом. Еще одним неоспоримым преимуществом термоусадочной этикетки является большая площадь запечатывания и, следовательно, возможность нанесения большего объема информации для потребителя.

Термоусадочными (правильнее – термоусаживающимися) называются полимерные пленки, способные сокращаться под воздействием температуры, превышающей температуру размягчения полимера. Получают такие пленки растяжением полимерного материала в высокоэластическом нагретом состоянии с последующим охлаждением. Наиболее часто используются пленки на основе ПВХ, ПЭТ, ПЭ, ОПС и ОПП.

Печать по термоусадочным пленкам осуществляется глубоким способом (ротогравюрным) либо флексографским. Каждая из этих технологий имеет свою специфику. Сегодня в производстве термоусадочной этикетки используются краски на основе растворителей и фотополимеризующиеся (УФ-краски) как катионного, так и радикального механизма закрепления. Разница состоит в том, что (при сравнимом качестве) в зависимости от тиража экономически более выгодно печатать продукцию на широкоформатных машинах флексо- и глубокой печати (красками на основе растворителей) или средне- и узкорулонных флексографских машинах (в основном УФ-красками). Общие требования к краске для термоусадочных этикеток (независимо от технологии) следующие: высокая эластичность красочного слоя, стойкость к царапанию и истиранию, стойкость к растворителям и высокая укрывистость (для белой кроющей краски).

Патентный поиск в области термоусадочных пленок показывает, что существуют многочисленные разработки по технологии их получения. Поиск каких-либо новых решений по технологии печати не выявил охраняемых документов.

Целью данной работы являлось исследование специфики процесса изготовления рукавной термоусадочной этикетки, определение технологических параметров печати на узкорулонной флексографской печатной машине ARSOMA 410 и на машине глубокой печати Rotomec MV80, а также состав-

ление практических рекомендаций. В качестве пленочных материалов использованы термоусадочные ПВХ-пленки производства Германии, Италии, Китая и Японии. Все пленки прозрачные, имеют толщину 50 мкм (минимальная толщина термоусадочных пленок – 40 мкм) и степень усадки $57\pm 2\%$. Печать производилась радикальными УФ-красками фирмы Sericol (флексография) и красками на спиртовой основе фирмы Sun Chemical (глубокая печать).

Необходимо выделить несколько особо важных технологических моментов печати по пленке при использовании обеих технологий. Обратный порядок наложения красок и зеркальное изображение: белила накладываются последними и выполняют функцию несущего слоя, а также обеспечивают скольжение этикетки для удобства надевания на тару. Проверка пленки на наличие поверхностной обработки для обеспечения высокой адгезии краски (коронационный маркер или набор тестовых жидкостей с различным поверхностным натяжением). В случае отрицательного результата необходима обработка поверхности пленки коронным разрядом. Так, японскую пленку пришлось дополнительно обрабатывать перед печатью. Следует помнить, что поверхностная энергия пленки не должна превышать 44 дин/см, поскольку более высокое значение может создать проблемы при формировании рукава. Контроль температурных режимов во избежание преждевременной усадки материала. Температурные режимы управляются изменением мощности сушильных устройств, изменением температуры охлаждающих валов или изменением скорости печати. Рекомендуемая в данном случае скорость печати на флексографской машине составляет 40-45 м/мин (максимально допустимо 60 м/мин), на машине глубокой печати – до 100 м/мин. Проверка оттисков на адгезию в процессе печати. Также следует отметить важность предварительной акклиматизации материалов перед печатью, обязательного контроля уровня вязкости красок (особенно в глубокой печати), контроля натяжения полотна и нейтрализации электростатических зарядов.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КРАШЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. П. Михайловская

Отличительной особенностью интенсифицирующего действия четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в процессах крашения текстильных материалов является универсальность их действия в отношении волокон разной химической природы: полиэфирных, полипропиленовых (ПП), хлопковых. Интенсификация крашения во всех случаях достигается, в первую очередь, за счет изменений надмолекулярной структуры полимера в аморфных областях, вызванных действием ЧАС при нагревании в водной среде. Цель настоящей работы – выявление особенностей интенсифицирующего действия ЧАС, а именно, изучение влияния химической структуры ЧАС и технологического режима на интенсивность получаемой окраски в каждой конкретной системе волокно – ЧАС – краситель.

Полиэфирное волокно – ЧАС – дисперсный краситель

Механизм интенсифицирующего действия ЧАС при нагревании полиэфирного волокна в водной среде до температуры выше температуры стеклования полимера состоит в образовании π -комплексов между аммониевыми группами интенсификатора и ароматическими кольцами и карбонильными группами элементарного звена полиэтилентерефталата. Интенсификатор, сорбируясь в аморфных областях полиэтилентерефталата, может насыщать волокно дополнительным количеством функциональных групп, способных к физико-химическому взаимодействию с молекулами дисперсного красителя. Следует отметить, что химическая структура используемой ЧАС (из ряда исследованных солей) не влияет на эффективность крашения. Наиболее интенсивные окраски достигаются при последовательном введении реагентов красильной ванны, когда взаимодействие красителя с ЧАС протекает непосредственно на волокнистом субстрате.

Полипропиленовое волокно – ЧАС – дисперсный краситель

Факторы, определяющие эффективное крашение ПП волокна дисперсными красителями, – химическая структура аммониевой соли и ее удаление с материала до стадии крашения. Тепловая обработка ПП волокна водными растворами ЧАС позволяет увеличить сорбционные свойства волокнообразующего полимера. Благоприятные условия для сорбции молекул дисперсного красителя создаются только после удаления соли с волокна и только в случае применения бромид аммония с длинным алифатическим радикалом. Одновременное введение в обрабатывающую ванну интенсификатора и красителя не позволяет окрашивать ПП волокно дисперсными красителями пе-

риодическим способом из-за взаимодействия реагентов в красильной ванне, субстрат (волокно) в данное физико-химическое взаимодействие не вступает. Последовательное введение в обрабатываемую ванну ЧАС и дисперсии красителя несущественно повышает количество красителя на волокне. Если соль на стадии промежуточной промывки удалить, дисперсный краситель закрепляется в аморфных областях волокнообразующего полимера. Использование хлорида аммония схожей структуры с ароматическим и длинным алифатическим радикалами и бромида аммония с четырьмя этильными радикалами не дают аналогичного интенсифицирующего эффекта при крашении.

Хлопковое волокно – ЧАС – активный краситель

При крашении хлопкового волокна ЧАС способствуют ковалентной фиксации активных красителей монохлортриазинового и винилсульфонового типов. Установлено, что интенсифицирующий эффект действия ЧАС проявляется только в случае последовательного введения интенсификатора и активного красителя в обрабатываемую ванну. ЧАС по интенсифицирующей способности при крашении хлопкового волокна активными красителями можно расположить в ряд хлорид диметилгексадецилбензиламмония > бромид диметилдодецилбензиламмония > бромид триметилгексадециламмония > хлорид триэтилбензиламмония.

Результаты исследований позволили разработать интенсифицированные технологии крашения текстильных материалов.

СОРБЦИЯ ВОДЯНОГО ПАРА ПЛЕНКАМИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

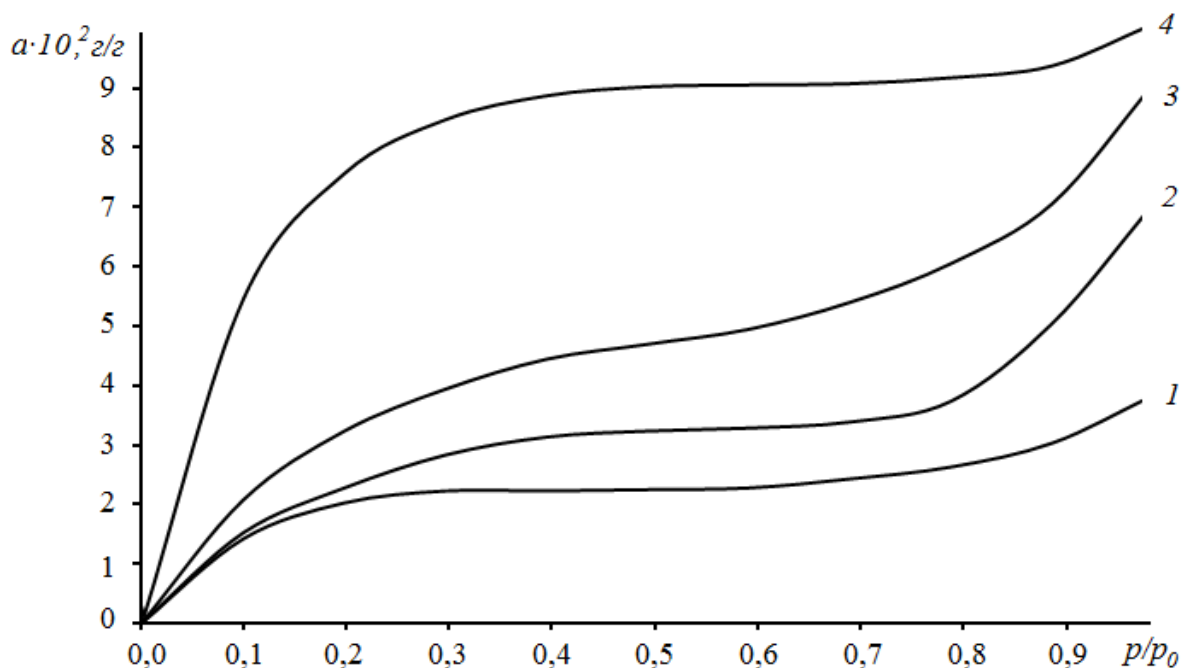
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

**А. Климова, Е. Пивоварова, А. П. Михайловская,
М. С. Калугина, Е. С. Абрамова**

Сорбционная активность полимера определяется его химической природой и надмолекулярной структурой, сорбция чувствительна и к более тонким эффектам, таким как ориентация макромолекул и действие поля механических сил [1]. В ранее проведенных исследованиях [2] установлено, что обработка полипропиленового (ПП) волокна водным раствором бромида диметилдодецилбензиламмония с последующей промывкой приводит к увеличению влагопоглощения сорбции паров воды ПП. Величины сорбции для исходного и обработанного волокна составляют – 0,023 и 0,045 г/г, соответственно. Сорбция водяного пара, когда он не вызывает набухание полимера, например ПП волокном, относится к процессам поверхностной адсорбции. Четвертичная аммониевая соль с длинным алифатическим радикалом, явля-

ющаяся поверхностно-активным веществом катионного типа, сорбируясь в аморфных областях ПП, вызывает переориентацию макромолекул полимерных цепей и увеличивает свободный объем полимера. После удаления соли создаются благоприятные условия для сорбции воды.

Изучение изменения сорбционных свойств ПП субстрата в результате тепловой обработки в водных растворах ПАВ продолжены на образцах ПП пленки. Условия обработки: концентрация ПАВ – 1 г/л, температура – 100 °С, время – 60 мин. После обработки образцы тщательно промывали и высушивали. Для получения изотерм сорбции паров воды исследуемыми образцами (рисунок) использовали метод изопиестических серий.



Изотермы сорбции паров воды пленками ПП. ПАВ: 1 – отсутствует, 2 – додецилсульфонат натрия, 3 – α -олефин сульфонат натрия, 4 – монододецилфосфат калия

Согласно теории БЭТ, применение которой корректно при использовании инертных адсорбентов, на начальном этапе происходит образование мономолекулярного слоя, и величина адсорбции существенно замедляет рост с увеличением давления пара. В области значений давления близких к давлению насыщенного пара адсорбция начинает возрастать и заканчивается объемной конденсацией пара. Во всех случаях наблюдается увеличение влагопоглощения ПП в 2,5–3 раза. Данные ДСК, РСА и ИК спектроскопии [2] показали, что посредством обработки водным раствором бромид диметилдодецилбензиламмония в сочетании с тепловым воздействием сорбционная активность ПП волокна повышается за счет изменения его аморфно-кристаллической структуры с сохранением моноклинной α -фазы изотактического полипропилена. Аналогичное действие ПАВ на структуру полимера позволяет предположить, что из рассмотренного ряда веществ монододе-

цилфосфат калия в бóльшей степени вызывает переориентацию полимерных цепей и увеличивает свободный объем полимера.

Вывод

Тепловая обработка полипропиленовой пленки водным раствором поверхностно-активного вещества позволяет увеличивать сорбционные свойства полимера за счет изменения его аморфно-кристаллической структуры. Наибольшие изменения наблюдаются при использовании монододецилфосфата калия.

Литература

1. Гребенников С. Ф., Эльтеков Ю. А. Сорбция в полимерных системах. – СПб.: СПГУТД, 2014. – 282 с.
2. Михайловская А. П., Серенко М. С. Влияние четвертичных аммониевых солей на сорбционные свойства полипропиленового волокна // Химические волокна, 2015. – № 3. – С. 59–62.

КОЛОРИРОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²Национальный институт химии, Любляна, Словения

Т. Ю. Дянова¹, А. В. Останен¹, Н. С. Фёдорова²

Естественная окраска хромофорсодержащих волокнообразующих полигетероариленов (ПГА) ограничивает возможности колорирования материалов на их основе. Другим ограничением является чувствительность хромофорной системы ПГА к условиям обработки. Например, под влиянием изменения рН обрабатываемых растворов ПГА может приобретать оттенок от оранжевого и золотисто-жёлтого до оливкового. Для крашения волокнистых материалов этого класса в дополнительные цвета по отношению к естественной цветности требуется фиксация количеств красящего вещества, соизмеримых с массой хромофора в составе ПГА. С учётом особенностей химического и надмолекулярного строения ПГА, требований к сохранению функциональных свойств материала представляется перспективной двухстадийная технология крашения, предполагающая использование разных классов красителей и пигментов на отдельных стадиях процесса.

С целью интенсификации процесса крашения и определения условий, способствующих достижению высоких показателей качества крашения и эксплуатационных характеристик волокнистого материала, нами были исследованы композиции на основе пигментов и растворов полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФА) для нанесения на комплексную нить

перед термической вытяжкой. Такая предобработка создаст необходимые центры фиксации для катионного красителя, который может быть использован в дальнейшей переработке сырья, например при крашении ткани, выработанной из предобработанных таким образом нитей. Были исследованы зависимости свойств окрашенных волокнистых материалов от концентрации аппретов, температуры и продолжительности термической обработки, последующей операции колорирования тканей из комплексных нитей и пряж на основе полиамидобензимидазола (ПАБИ) и полиоксадиазола (ПОД).

Выбор оптимальной концентрации ПАН в ДМФА в процессе предварительной обработки основывался на исследовании кинетики сорбции катионного красителя предобработанными образцами ПОД и ПАБИ тканей, жесткости пропитанных образцов и температурных пределов этапов деструкции волокнообразующих полимеров на воздухе.

Анализируя данные приведенных зависимостей, можно отметить, что в обоих случаях с увеличением привеса и жесткости ткани повышаются показатели интенсивности и устойчивости окраски. В случае СВМ эта закономерность проявляется более наглядно. Ступенчатый характер кинетической кривой сорбции указывает на наличие по крайней мере двух реакционных центров, участвующих в фиксации катионного красителя.

При концентрации ПАН в ДМФА 6% (арселон) и 8% (СВМ) жесткость образцов резко падает. Это может быть связано с тем, что уже при этих концентрациях при комнатной температуре пленка коагулирует на поверхности субстрата, не фиксируясь на волокне, а при механических воздействиях легко удаляется с волокна.

Анализ дериватограмм ПАН пленки и предобработанных образцов ПОД и ПАБИ тканей показывает, что интервал температуры экзотермического пика (127–185 °С) исходного образца смещается в область более высоких значений у обработанных образцов (254–274 °С), а температуры начала разложения ПОД образцов, содержащих ПАН, превышают показатель исходной необработанной ткани на 13–18 °С, что свидетельствует о некотором стабилизирующем действии предобработки на ПОД волокно. Введение олигомеров в ПАБИ волокно при концентрации в обрабатываемой ванне 2% не приводит к существенным изменениям температурных пределов термостойкости.

Подводя итог исследованиям, можно отметить возможность расширения цветовой гаммы устойчивых окрасок на ПГА волокнистых материалах путём использования двухстадийной технологии с применением на этапе термической вытяжки волокна пропитки смесью связующего препарата с пигментами и последующего крашения катионным красителем из водного раствора.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ

THE INFLUENCE OF Pd ON CATALYTIC AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF Cu/SUPPORT (ZnO-Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃) CATALYSTS IN METHANOL SYNTHESIS

¹Lodz University of Technology, Lodz, Poland

²National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

**R. Ciesielski¹, P. Mierczynski¹, W. Maniukiewicz¹, A. Kedziora¹,
S. Dubkov², D. Gromov², S. Gavrilov², T. Maniecki¹**

It is well known that CO₂ is not only the most important greenhouse gases, but also be an important source of carbon, which is cheap, non-toxic and easy to use. With the increase of CO₂ concentration in the atmosphere and depletion of fossil fuels, conversion of CO₂ into useful chemicals and fuels can be one of the most promising ways to reduce the concentration of CO₂ in the atmosphere. Most of the present research are focus on hydrogenation of CO₂ to methanol because methanol is an important raw material for the chemical industry and potential alternative to fossil fuels.

Conventional copper catalysts exhibit sufficient effectiveness in the synthesis of methanol from synthesis gas, a mixture of H₂ and CO with small amounts of CO₂. However, they had a tendency to deactivation at high partial pressures of CO₂. Therefore, it was necessary to develop a new catalyst for the synthesis of methanol from CO₂ and H₂ or synthesis gas containing a large amount of CO₂. It is important to develop a highly selective catalyst in order to avoid the formation of by-products which may be formed in the process, such as water, hydrocarbons and higher alcohols.

A possible way to improve the activity and selectivity of copper catalysts is creation a multicomponent catalysts containing intermetallic compounds or alloys on the surface. Based on these reasons, the authors propose the use of a copper catalyst promoted by palladium supported on selected binary oxide systems (ZnO-Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃).

Therefore, the main purpose of this work was determination of influence of the palladium and support composition on the physicochemical and catalytic properties of prepared catalysts in methanol synthesis reaction.

In order to achieve the purpose of the work, monometallic Cu/support and bimetallic Pd-Cu/support catalysts were prepared using the conventional wet impregnation method. As a supports for the preparation of catalytic systems, binary oxides systems, previously prepared by co-precipitation from the

appropriate hydroxides using ammonia as a precipitating agent, were used. The physicochemical properties of prepared catalytic systems were studied using BET, TPR-H₂, TPD-NH₃, XRD, SEM-EDS and FT-IR techniques. The catalytic activity tests in methanol synthesis were carried out using a gradientless reactor at 220 °C under pressure of 3.5 MPa.

The BET results showed that specific surface areas of the investigated catalysts decreases with the addition of copper and palladium oxides. The reducibility measurements suggested an interaction between copper species and palladium as evidenced by the shifts of the reduction effects visible on the TPR profile recorded for Pd-Cu catalysts. The simultaneous presence in the same place of palladium and copper oxide was confirmed by SEM – EDS measurements. The obtained EDS spectra of bimetallic catalysts after reduction at 300 °C clearly showed a wide variation in elemental composition. Therefore, it can be concluded that the catalysts surface is not homogeneous. The XRD results recorded for investigated catalysts reduced at 300 °C displays reflections characteristic for crystalline Cu, ZnAl₂O₄, CeO₂, ZrO₂ and Al₂O₃ phases, respectively. On the results obtained for bimetallic catalysts we observed apart from above species additional PdCu phases. The presence of PdCu alloy phase confirmed the interaction of Pd and CuO during reduction process and can explained the shift of TPR result observed on the reduction curves recorded for palladium catalysts. The acidity measurements showed that introduction of copper oxide into the support decreases the total acidity in the opposite to bimetallic systems. The promotion effect of palladium on catalytic activity of copper supported catalyst in methanol synthesis reaction was proven. The improvement of the activity of bimetallic Pd-Cu catalyst in methanol synthesis reaction is explained by the alloy formation. In addition, Pd promotes hydrogen activation due to the hydrogen spillover effect and increases the adsorption of CO₂ during the reaction.

**INFLUENCE OF COPPER AND NICKEL CONTENT
ON THE PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES
OF xCu - yNi/ZrO₂·Al₂O₃ CATALYSTS
FOR OXY-STEAM REFORMING OF METHANOL**

Lodz University of Technology, Lodz, Poland

**M. Mosinska, M. Zakrzewski, B. Dawid, A. Kedziora,
W. Maniukiewicz, M. I. Szykowska, T. Maniecki, P. Mierczynski**

The use of fossil fuels for energy supply has a negative impact on the environment, causing the emission of harmful oxides into the atmosphere. The harmful gasses emission is responsible for the smog and the greenhouse effect. In addition, constitute very serious risk to human health. The sources of this energy are non-

renewable and their continuous exploitation can cause that in the future they are exhausted. The challenge is to obtain energy from safe and renewable sources. Hydrogen is an alternative to fossil fuels. It is a future fuel because it is an environmentally friendly source of energy. The hydrogen combustion generates large amounts of heat and the only products of this process are water vapour. Besides, the sources of hydrogen are practically inexhaustible.

Nowadays, the hydrogen production via oxy-steam reforming of methanol reaction (OSRM) is very important topic. Methanol is a good raw material for hydrogen production. This intermediate easily undergoes decomposition under steam influence, what lead to production of a hydrogen rich mixture. Despite of the high toxicity, corrosivity and destructive impact on the plastics, methanol has many advantages. It is the simplest alcohol which does not have C–C bond in the molecule. Methanol is characterized by high ratio of H : C. These all remaining properties indicate that the oxy-steam reforming of methanol process can be potentially applied to hydrogen production at low temperature (180–330 °C) without a carbon deposit formation. The OSRM is energetically favourable because this reaction run in the auto-thermal way because it is a combination of steam and partial oxidation of methanol reactions in one process.

The main goal of this work was to develop new bimetallic copper - nickel catalysts system supported on $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ which will be characterized by high activity and selectivity to hydrogen production in the oxy - steam of methanol reaction. Another important aim of the work was to study the physicochemical properties of investigated catalysts and correlate them with the catalytic properties in OSRM reaction. The catalytic activity results obtained in oxy-steam reforming of methanol reaction were carried out over bimetallic 10% Cu-30% Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% Cu-20% Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 30% Cu-10% Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. The activity tests were performed using a flow quartz reactor under atmospheric pressure. The reaction was carried out in the temperature range: 120–250 °C. The stream composition was: $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2=1:1:0,4$. The physicochemical properties of the catalytic materials were studied using following techniques such as: XRD, BET, TPR- H_2 , TPD- NH_3 and SEM-EDS.

The catalytic activity tests performed in oxy - steam reforming of methanol reaction showed that all investigate catalysts system exhibited the highest methanol conversion at 250 °C. The most active system was 30%Cu-10%Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. This catalyst system showed the highest selectivity to the main products: CO_2 and H_2 . Additionally, the lowest CO formation was observed for 30%Cu-10%Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst which is very important result from the application point of view of this system in low temperature fuel cell technology. The acidity results obtained for all catalysts correlate well with the catalytic results. The most active system showed the highest total acidity and was the easiest reducible catalyst compared to the rest investigated catalysts. Production of hydrogen via OSRM reaction can be effectively carried out on the prepared bimetallic cata-

lysts. It is also worth mentioning that the reactivity of the investigated catalysts in OSRM depends on the composition of the catalyst system.

This work was funded by the Lodz University of Technology for the scholarship (Fundusz Młodych Naukowców na Wydziale Chemicznym PŁ , Nr W-3D/FMN/2G/2017).

Cu-Ni/ZnO·Al₂O₃ AND Cu-Ni/MgO·Al₂O₃ SUPPORTED CATALYSTS FOR OXY-STEAM REFORMING OF METHANOL REACTION

Lodz University of Technology, Lodz, Poland

**M. Mosinska, M. Zakrzewski, B. Dawid, A. Kedziora,
W. Maniukiewicz, T. Maniecki, P. Mierczynski**

The catalytic systems using in the oxy-steam reforming of methanol reaction are usually metallic Pt, Pd, Rh, Ni, Cu and Zn supported on various monoxide such as: Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, Pr₂O₃, ZrO₂ and active carbon. They are also widely used in many other processes such as: oil refining, hydrocracking, hydrogenation or steam reforming reactions. Dispersion of the metallic phase, the surface area and particle size of active phase component are the main factors influencing on the catalytic activity of the studied systems in these reactions. It is also well documented in the literature data that copper and nickel supported catalysts have a high efficiency, good structural and thermal stability compared to precious metal and are cheaper, therefore from the application point of view we selected Cu and Ni metal as an active phase for the investigated catalytic systems.

The main goal of this work was to evaluate the physicochemical and catalytic properties of xCu-yNi/ZnO·Al₂O₃ and xCu-yNi/MgO·Al₂O₃ (where x and y = 10, 20, 30 %) catalysts used in oxy-steam reforming of methanol reaction. In this work we also study the impact of the copper and nickel content on the catalytic activity and selectivity of investigated catalysts in OSRM process. The physicochemical properties of catalytic materials were studied using following techniques: TOF-SIMS, XRD, TPR-H₂ and TPD-NH₃. The activity tests in OSRM reaction were performed using a flow microquartz reactor under atmospheric pressure. The reaction was carried out at two temperatures: 200 and 250 °C.

Binary ZnO·Al₂O₃ and MgO·Al₂O₃ oxides were obtained by coprecipitation method. Bimetallic Cu-Ni supported catalysts specified by formulas xCu-yNi/ZnO·Al₂O₃ and xCu-yNi/MgO·Al₂O₃ (where x and y = 10, 20, 30 %) were prepared by wet aqueous impregnation method. The catalytic activity measurements showed clearly that bimetallic catalytic systems supported on binary ZnO·Al₂O₃ oxide exhibited higher activity at 200 °C. The catalytic activity tests in oxy - steam reforming of methanol reaction showed that all investi-

gated catalysts system exhibited higher methanol conversion at 250 °C. The reactivity results gave evidence that production of hydrogen via OSRM reaction can be effectively carried out on the investigated catalysts. In addition, it is also worth noticing that catalytic system supported on ZnO·Al₂O₃ oxide exhibited practically the same values of the hydrogen selectivity independently on the active phase composition. While, in the case of the catalysts supported on MgO·Al₂O₃ the highest selectivity towards hydrogen formation exhibited systems with higher copper loading in the investigated bimetallic catalysts. The performed activity studies in OSRM process over bimetallic catalysts showed that 30%Cu-10%Ni system exhibited the highest methanol conversion in the studied process independently on the kind of support used during the preparation procedure. On the other hand during the OSRM process the formation of DME and CO was also observed for all catalysts. It is also worth mentioning that among of all bimetallic supported catalysts 20%Cu-20%Ni/MgO·Al₂O₃ catalyst showed the highest selectivity of hydrogen formation in the studied temperatures. The reduction studies carried out for all investigated catalysts systems showed three reduction effects located on the reduction curves recorded in all cases. The first reduction effect located in the temperature range 200–250 °C is assigned to the reduction of CuO species. The next peak situated between 250 and 400 °C was attributed to the NiO reduction. The last wide reduction effect located above 600 °C is probably assigned to the reduction of Ni–O–Al and/or Cu–O–Al linkages formed during preparation step of the catalytic material. Obtained reactivity results showed that catalytic properties of the investigated catalysts depend on the composition of the catalyst system and their acidity. The reduction behaviour of the catalytic systems was also important factor which affects on the activity of the investigated catalytic materials.

DETERMINATION OF THE TYPE AND REACTIVITY OF CARBON DEPOSITION IN THE MIXED REFORMING OF METHANE

Lodz University of Technology, Lodz, Poland

**M. Zakrzewski, B. Dawid, M. Mosinska, R. Ciesielski,
A. Kedziora, T. Maniecki**

The reforming of methane is the most popular and cheapest method of hydrogen production, in which monometallic nickel catalysts containing alumina in their composition are extensively used. Nickel supported catalysts are characterized by high activity and selectivity in the process of methane reforming, but their main drawback is the susceptibility to carbon deposition. Therefore, for many years many scientists conduct scientific research leading to a reduction of carbon deposit amount by promoting of nickel catalysts by noble metals and/or modifica-

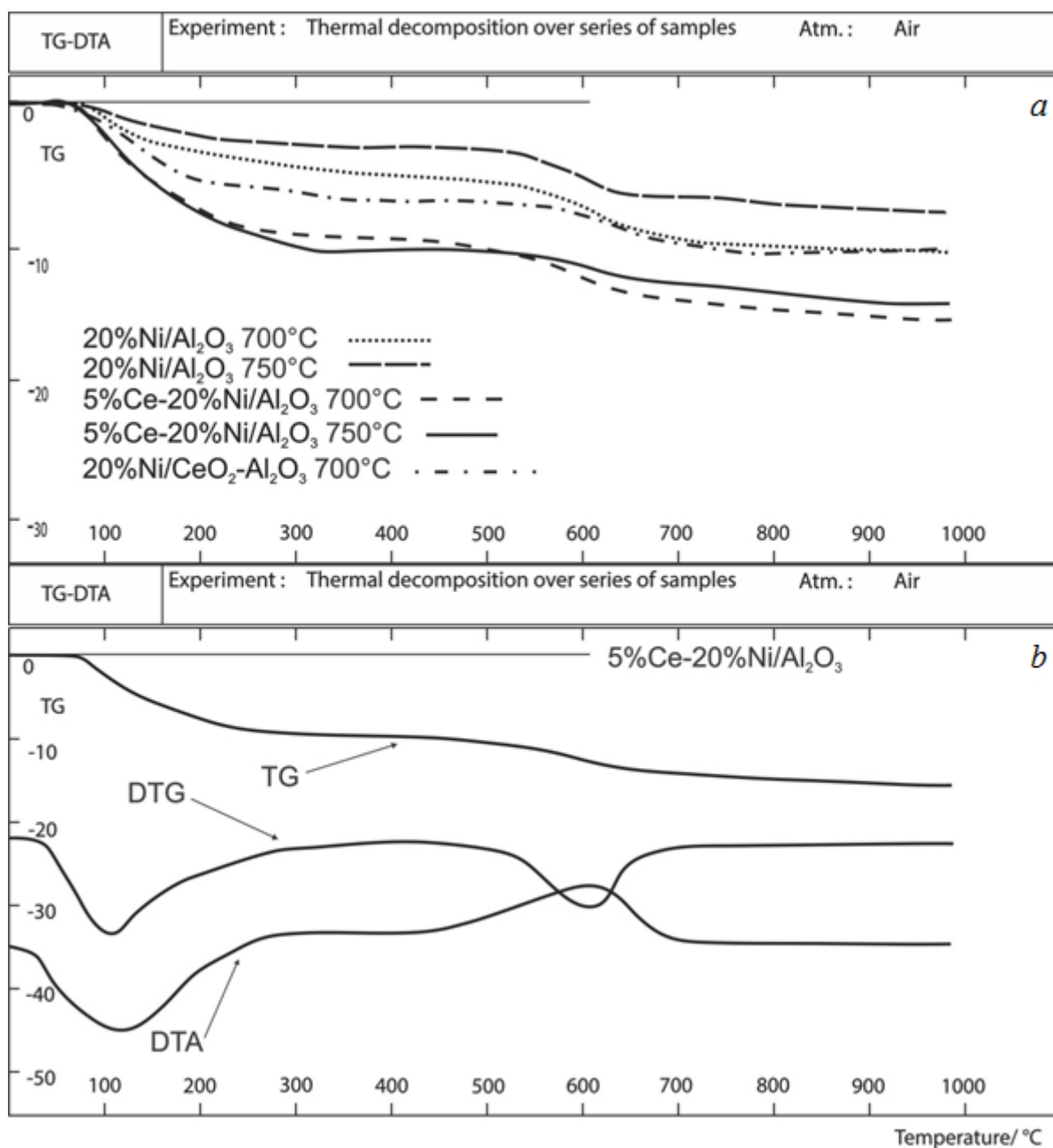
tion of the support by addition of alkali oxides. Typically ruthenium is widely used as a noble metal promotor of Ni based systems. While, as a support additives typically following oxides such as: MgO, CaO, BaO, ZrO₂, CrO₂, SiO₂ are used. Carbon deposits are formed in many different processes causing the deactivation of the catalysts. Carbon deposits formed on the catalyst surface reduces the catalytic activity, selectivity and blocks the reagents flow passing through the bed of the catalyst and takes on various forms such as: fibrous deposits, blocking coal or pyrolysis coal.

The aim of this work was to determine the type and the reactivity of the carbon deposit formed during the process of the mixed reforming of methane. In order to achieve the intended purpose of this work the monometallic nickel (20%Ni/Al₂O₃, 20%Ni/5%CeO₂-95%Al₂O₃, 1%Ce-20%Ni/Al₂O₃) and bimetallic (1%Ru-20%Ni/5%CeO₂-95%Al₂O₃) catalysts were prepared. The monometallic catalysts were prepared by wet impregnation method from aqueous solutions of nickel nitrate and cerium nitrate. While, bimetallic Ru-Ni catalysts were prepared by the subsequent impregnation method from aqueous solutions of ruthenium chloride. The physicochemical properties of mono and bimetallic catalysts after calcination and reaction processes were examined using various techniques such as: XRD, SEM, TG, TOC and TPSR methods. The activity tests in mixed reforming of methane reaction were carried out in the temperature range 700–750 °C in a flow quartz microreactor under atmospheric pressure. The catalyst load in each experiment was 0.4 g and the stream composition was: H₂/CH₄/CO₂/Ar/H₂O = 1/2/2/1,25/0,9 (volumetric ratio), respectively.

The analysis of the total carbon content in the case of the investigated catalysts being after reaction showed that the amount of the carbon detected on the catalyst surface depends strongly on the composition of the catalyst. The total carbon content for all studied catalysts being after 3h on stream was in the range 3-6% wt. of carbon. The formation of the carbon deposit was also confirmed by TG and SEM measurements. The TPSR (temperature programmed surface reaction) measurements were performed for investigated catalysts and the obtained results showed the occurrence of the two types of the carbon deposit which are formed during the reaction. These two types of carbon deposit are polymeric (low temperature effect - C β) and graphitic (high temperature effect – C γ) type of carbon, respectively.

The results of TG studies of the selected catalysts are shown on Fig.

The obtained curves (Fig. (a)) show that the content of the carbon deposit recorded for the tested catalysts decreases with increasing of the reaction temperature of the mixed methane reforming process. Whereas Fig. (b) shows DTA and DTG curves for 5%Ce-20%Ni/Al₂O₃ catalyst, which confirmed the oxidation effect of the carbon deposit.



TG curves for (a) monometallic supported catalysts and TG, DTA and DTG curves for (b) 5%Ce-20%Ni/Al₂O₃ obtained after reaction in the temperature range 700–750 °C

This work was partially funded from NCBiR (grant № BIOSTRATEG2/297310/13/NCBiR/2016).

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: СВОЙСТВА, СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Лодзинский технический университет, Лодзь, Польша

T. Maniecki, O. Shtyka, P. Mierczynski, R. Ciesielski

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой протяженные цилиндрические структуры, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых листов. Как правило, они могут иметь длину до нескольких сантиметров и диаметр от одного до нескольких десятков нанометров. Впервые нанотрубки были подробно описаны в начале 90-х гг. XX в. Сумио Иидзима, используя просвечивающий электронный микроскоп с высоким разрешением, обнаружил эти структуры и задокументировал их образование, геометрию и кристаллическую структуру. С этого времени начинаются интенсивные исследования их физико-химических свойств и способов получения. Благодаря своим уникальным свойствам нанотрубки нашли широкое практическое применение и стали основой многих технологических решений. На сегодняшний день УНТ могут найти потенциальное использование в огромном количестве отраслей: в медицине (средства для диагностики, доставка лекарств, имплантаты), в хранении энергии (топливные ячейки, хранение водорода), в электронике (интегральные схемы и компоненты микроэлектроники) в полимерных композитах, в мембранах. Нанотрубки также широко известны как перспективные материалы для катализа. Данный наноматериал может использоваться в качестве непосредственно катализаторов, каталитических добавок или носителей. К основным преимуществам нанотрубок над традиционными каталитическими носителями можно отнести химическую инертность, высокую электропроводность, хорошую механическую и термическую стабильности, а также возможность варьировать свойства поверхности и локализацию металла-катализатора. Сообщалось, что различные металлы и оксиды металлов, нанесенные на поверхность УНТ, являются эффективными катализаторами для производства водорода, синтетического топлива, а также различных полупродуктов для синтеза полимеров и синтетических волокон.

MULTIWALLED CARBON NANOTUBE-SUPPORTED Ni AND Cu CATALYSTS FOR THE OXIDATIVE STEAM REFORMING OF METHANOL

Lodz University of Technology, Lodz, Poland

O. Shtyka, T. Maniecki, P. Mierczynski, W. Maniukiewicz

The work was dedicated to the investigation of the influence of the presence of oxygen-containing functionalities on the properties of CNT and CNT-supported catalysts. The carbon nanotubes were treated using concentrated acidic KMnO_4 (to introduce oxygen functionalities) and by heating in Ar atmosphere (to eliminate their presence). Their properties were investigated using Boehm titration, TGA, and BET techniques. The copper and nickel (20wt%) catalysts, supported on pristine and treated CNTs, were prepared by incipient wetness impregnation technique using the aqueous solutions of copper (II) nitrate and nickel (II) nitrate as a metal precursors. The reducibility of obtained catalysts was investigated by TPR- H_2 method and their catalytic performance was studied in the oxidative steam reforming of methanol. The activity tests were performed in the temperature range from 150 to 300 °C under atmospheric pressure in a flow quartz tubular reactor. The ratio of the reactants in the test reaction was $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:1:0,4$.

According to the obtained results, the elimination of the insignificant amounts of oxygen-containing groups on CNT surface as well as strong oxidation can significantly modify the catalytic properties of CNT-based catalysts. The XRD measurements of used catalysts revealed that they can undergo both oxidation (by water and oxygen) and reduction (by hydrogen) during the reaction. Generally, the copper catalysts were significantly less active in the reaction of methanol reforming than the Ni catalysts. Irrespectively of metal used, the catalysts supported on preheated carbon nanotubes exhibited the highest methanol conversions. It was shown, that catalytic activity can be correlated with the size of metal particles and the concentration of metal oxide phase in the catalyst systems.

ENRICHMENT OF GASOLINE BY ON-BOARD AUTOMOTIVE HHO GAS GENERATOR

Lodz University of Technology, Lodz, Poland

**J. Leyko, K. Słobiński, J. Jaworski, G. Mitukiewicz,
T. Maniecki, P. Mierczynski**

The lean-burn mode is one of the solutions to reduce the fuel consumption of SI internal combustion engine and keep the low exhaust emission. Due to the instable combustion only the stratified charge direct gasoline injection engines operate correctly in the lean-burn mode. The study presents the idea of adaptation of port injection MPI gasoline engine to lean-burn combustion by gasoline enrichment by a small amount of hydrogen rich HHO gas generated by on-board automotive alkaline electrolyser.

A brief review of electrolysers and the thermodynamic analysis of the water electrolysis process in automotive conditions and 12 V DC electric power supply allow to formulate a guidelines for design and development of HHO generator. The analysis of electrodes material and number, KOH concentration and estimation of *MMW*, *LPM* indicators and efficiency was done.

A prototype of HHO generator powered by the alternator of the EB2 3 cylinder, MPI was tested on the engine's test bed with eddy current dynamometer equipped with the AVL IndiModul 621 indicating set and AVL IndiCom software allowing the in-cylinder pressure analysis. The enrichment only of 0,15 up to 1,5% of hydrogen is considered and the impact on an engine's cycle of such a small amount of hydrogen added to gasoline was analysed. The stoichiometric, pure lean-burn and lean-burn with hydrogen cases were compared. the *CS* factor defined for the stability assessment

However at least 1% of H_2 is necessary to add to affect the in-cylinder pressure run, even such a small HHO gas enhancement of gasoline as 0,15% improves the engine's cycle to cycle stability. The analysis shows that the efficiency of automotive alternator, that power the automotive electrolytic generator is not sufficient enough to reduce engine's fuel consumption more than to 2% of H_2 enrichment in comparison to stoichiometric operation. It means that the fuel savings were obtained due to lean combustion but due to wide flammability limits high hydrogen enable the stabile engine's run at the lean-burn mode. The most visible profits of gasoline hydrogen enrichment were obtained at medium load, but close the idle speed condition hydrogen allows the stabile operation which is unacceptably instable.

APPLICATION OF ISOTHERMAL TITRATION CALORIMETRY TO THERMODYNAMIC STUDIES OF METAL – BUFFER INTERACTIONS

University of Gdańsk, Gdańsk, Poland

D. Wyrzykowski

Isothermal Titration Calorimetry (ITC) is a technique commonly used for studying a wide variety of molecular interactions. It directly measures the binding enthalpy, ΔH , binding constants, K , and the binding stoichiometry. Therefore, a properly designed the ITC experiment provides a complete thermodynamic profile of the molecular interaction ($\Delta G = -RT\ln K = \Delta H - T\Delta S$). The universal nature of the ITC technique is reflected in its application as an invaluable tool in many branches of science from cell biology to food chemistry [1]. Although ITC is predominantly used for measuring binding events, kinetic parameters including the maximum velocity (V_{\max}), the catalytic constant (k_{cat}) and the Michaelis constant (K_m) can also be determined [2]. Recently, much attention has also been focused on the application of the ITC technique to study the thermodynamics of metals ions binding to proteins and other biological molecules [3, 4]. However, the determination of thermodynamic parameters is not always easy, especially when metal ions are involved in the systems under study. During the analysis of calorimetric data the energetic effects that are not connected with the metal-ligand interactions must be taken into consideration.

In this presentation I describe how to include the effect of buffer competition, namely 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid (Mes), piperazine-N,N'-bis(2-ethanesulfonic acid) (Pipes) and dimethylarsenic acid (Caco) with the ligand (nitrilotriacetic acid) for the metal (the zinc ion) as well as proton competition with the metal for the ligand and the buffer during the data analysis. The presented procedure can be adopted for different experimental conditions (pH, the metal ions and the buffer type). All ITC experiments were performed at 298.15 K using the AutoITC isothermal titration calorimeter (MicroCal Inc., Northampton, USA). All details of the measuring devices and the experimental setup were described previously [4].

References

1. Ghai R., Falconer R. J., Collins B. M. Applications of isothermal titration calorimetry in pure and applied research-survey of the literature from 2010 // *Journal of Molecular Recognition*, 2012. – V. 25, № 1. – P. 32–52.
2. Todd M. J., Gomez J. Enzyme kinetics determined using calorimetry: a general assay for enzyme activity? // *Analytical biochemistry*, 2001. – V. 296, № 2. – P. 179–187.
3. Grosseohme N. E., Spuches A. M., Wilcox D. E. Application of isothermal titration calorimetry in bioinorganic chemistry // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2010. – V. 15, № 8. – P. 1183–1191.
4. Wyrzykowski D. et al. Zinc (II) complexation by some biologically relevant pH buffers // *Journal of Molecular Recognition*, 2014. – V. 27, № 12. – P. 722–726.

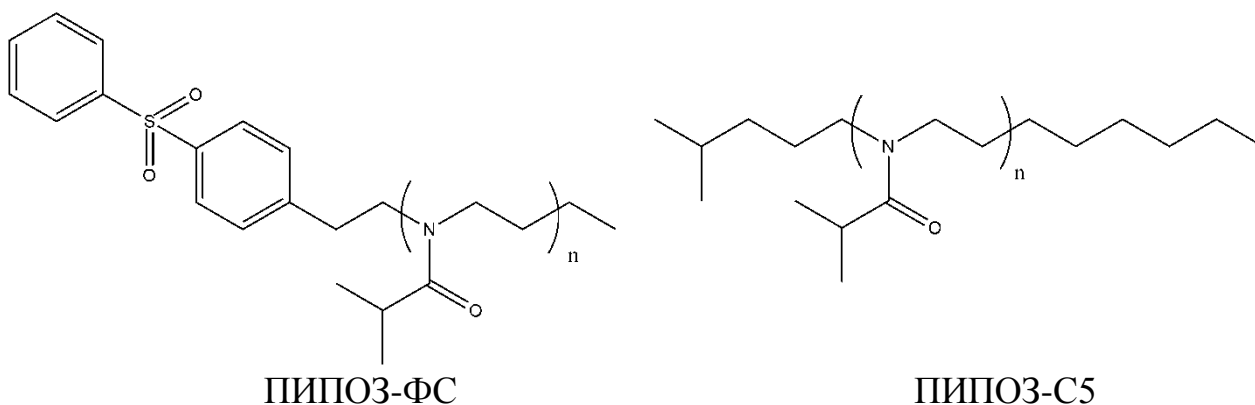
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕВЫХ ГИДРОФОБНЫХ ГРУПП НА ПОВЕДЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИ-2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

А. И. Амирова, Т. Ю. Кирилэ, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

В последние годы в литературе отмечается перспективность применения гелей и гидрогелей на основе полиоксазолинов в биомедицинских приложениях, в том числе в качестве биочернил, при разработке покрытий и систем для доставки лекарств, в культивировании клеток. Возможность формирования физических термочувствительных гидрогелей на основе поли-2-изопропил-2-оксазолина (ПИПОЗ) связана в значительной мере с взаимодействием гидрофобных терминальных групп.

Целью работы являлось изучение влияния строения гидрофобных концевых групп на свойства водных растворов линейных ПИПОЗ. Для этого синтезированы и исследованы α -дифенилсульфонил- ω -этил-ПИПОЗ (ПИПОЗ-ФС, $M = 16800$) и α -изоамил- ω -н-амил-ПИПОЗ (ПИПОЗ-С5, $M = 4400$).



Исследования проводились методами светорассеяния, турбидиметрии и вискозиметрии в воде в интервале температур от 15 до 75 °С. Концентрация ПИПОЗ во всех растворах составляла 0,010 г/см³.

Различное строение концевых групп влияет на поведение растворов уже при комнатной температуре. В то время как водные растворы ПИПОЗ-ФС являются молекулярно-дисперсными, в растворах ПИПОЗ-С5 обнаружено присутствие агрегатов, гидродинамический радиус которых превосходит размеры индивидуальных макромолекул.

Определены температуры T_1 и T_2 фазового расслоения (таблица).

Температуры фазового расслоения

Полимер	T_1 , °С	T_2 , °С
ПИПОЗ-ФС	37.0	40.0
ПИПОЗ-С5	52.0	73.0
ПИПОЗ-ФС + ПАК	36.5	38.0

Как видно из таблицы, значения T_1 и T_2 для ПИПОЗ-ФС и ПИПОЗ-С5 сильно различаются. Причиной высоких температур фазового расслоения раствора ПИПОЗ-С5 может быть его «стабилизация» за счет мицеллообразования. Кроме того, необходимо принимать во внимание заметную разницу в величинах молекулярных масс сравниваемых полимеров.

Обнаружена немонотонная температурная зависимость относительной вязкости исследованных растворов: она снижалась при повышении температуры до достижения T_1 , выше которой было зафиксировано выполаживание кривой или слабый рост. Однако изменения относительной вязкости очень незначительны и не могут отражать начало гелеобразования, а вызваны, вероятно, формированием больших агрегатов и ростом их размеров с температурой.

Показано, что добавление полиакриловой кислоты (ПАК, $M=1,25 \times 10^6$) в раствор ПИПОЗ слабо влияет на значения температур фазового перехода, но оказывает заметный эффект на вязкость системы. Относительная вязкость раствора смеси ПИПОЗ-ФС+ПАК так же снижается при его нагревании до температуры начала фазового расслоения. Однако выше T_1 зафиксирован устойчивый, достаточно быстрый рост вязкости раствора ПИПОЗ-ФС+ПАК, который не может быть объяснен только увеличением размеров агрегатов и связан с началом гелеобразования в результате формирования комплексов ПИПОЗ-ФС с ПАК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20318).

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ГИБРИДА МКЦ-TiO₂

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²Военно-медицинская Академия им. С. М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

С. А. Горбачев¹, М. А. Горбунова², И. И. Осовская¹, Н. Н. Химич²

В настоящее время целлюлозные материалы активно применяют для создания разнообразных наноструктур: нанокристаллов, нановолокон и нанокompозитов. Нанокompозиты могут быть полностью сформированы из целлюлозы, могут содержать наночастицы металлов и полупроводников, иметь органическую матрицу из химически модифицированной целлюлозы [1–7]. Развитие нанотехнологии ведет к появлению множества материалов, содержащих наноразмерные частицы. На сегодняшний день объем промышленного производства наночастиц составляет несколько сотен тыс. т. Наночастицы на осно-

ве оксида кремния, оксида цинка, диоксида титана, а также золота и серебра приобрели большую популярность. Международный рынок нанопродукции огромен. Более 160 млрд дол. – стоимость товаров, выпущенных во всем мире в 2012 г. с использованием новейших, только что созданных нанотехнологий. Происходит заметное применение нанопродуктов в медицине и фармакологии. По прогнозам экспертов, к 2020 г. многие идеи, которые сегодня находятся на стадии исследований, будут реализованы в коммерческих продуктах. В связи с этим целью данного исследования является получение и свойства органо-неорганического гибрида МКЦ- оксид титана. Были использованы следующие методы исследования: рентгенографический анализ, статический метод сорбции паров воды, метод измерения фотокаталитической активности на приборе СФ-2000, растворимость МКЦ в растворителях различного класса и различные аналитические методы. Синтез гибрида МКЦ-оксид титана осуществлялся следующим образом: готовилась смесь тетраизопропоксититан $C_{12}H_{28}O_4Ti$, порошковой МКЦ. Экспериментальные данные показали преимущество использования декана в качестве растворителя. Тефлоновый вкладыш автоклава со смесью помещают в печь на 5 ч при нагревании 200 °С. При данной температуре тетраизопропоксититан перестраивается в диоксид титана в форме анатаза. При температуре выше 210 °С порошок чернеет, поскольку происходит частичное разложение (обугливание), а при температурах ниже 150 °С реакция идет крайне медленно. Через 5 ч прокаливание прекращают, автоклав открывают, извлекают смесь, отфильтровывают через фильтр Шотта. Полученный порошок подвергают рентгенографическому анализу для доказательства образования химического соединения МКЦ-оксид титана. Были сняты рентгенограммы исходной микрокристаллической целлюлозы, частиц оксида титана и гибрида целлюлоза–оксид титана. На рентгенограмме системы целлюлоза–оксид титана появились новые рефлексы, которые характерны для частиц оксида титана, что явилось доказательством образования наноразмерного гибрида МКЦ- TiO_2 . Другим доказательством образования гибрида являются данные, полученные методом фотокаталитической активности по красителю метиленового голубого. Под действием УФ-облучения гибрид окисляет краситель, вследствие чего интенсивность его окраски понижается. Были сняты изотермы сорбции паров воды полученного гибрида в широком диапазоне p/p_0 , его растворимость в растворителях различного класса; результаты сравниваются с показателями исходных образцов.

Перспективы дальнейших исследований мы видим в изучении структуры образовавшихся гибридов и распределения кристаллов оксида титана в целлюлозном порошке, в расчете размеров наночастиц, используя метод электронной микроскопии. Практическая значимость работы состоит в использовании гибрида МКЦ- TiO_2 для очистки сточных вод от органических примесей.

Литература

1. Алешина Л. А., Гуртова В. А., Мелех Н. В. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. – 240 с.
2. Powder diffraction. Theory and practice / ed. R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge. – RSC Publishing, 2008. – 583 p.
3. Tsybula S. V., Cherepanova S. V., Kryukova G. N. Diffraction analysis of the microstructure of materials // Springer-Verlag, Berlin, 2004. – P. 93–123.
4. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник. – СПб.: Лань, 2010. – 624 с.
5. Lazar M. A., Varghese S., Nair S. S. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates // Catalysts, 2012. – V. 2, № 4. – P. 572–601.
6. Тихонов В. А., Лановецкий С. В., Ткачева В. Э. Исследование фотокаталитической активности высокодисперсного диоксида титана // Вестник технологического университета, 2016. – Т. 19, № 9. – С. 148–150.
7. Патент РФ № 2472707 Способ получения диоксида титана / С. В. Лановецкий и др. – Заявл. 05.10.2011. – Оpubл. 20.01.2013. – Бюл. № 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУАРОВЫХ КАМЕДЕЙ В КАЧЕСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ В АКВАРЕЛЬНЫХ КРАСКАХ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Е. В. Кузнецова, И. И. Осовская

Отечественная промышленность большое внимание уделяет водным краскам. Их потребление в стране по оценкам специалистов составляет 15–20% от суммарного использования лакокрасочных материалов (ЛКМ). Наряду с водными ЛКМ промышленного и бытового назначения с каждым годом возрастает потребность и в водных красках для художественного творчества.

Акварельная живопись за короткое время сделала большие успехи и может соперничать с живописью масляными красками. Единственный существенный недостаток акварели для художника заключается в том, что с помощью ее нельзя исправить испорченный фрагмент, акварель не выносит добавления и исправления цвета. Масляными красками трудно достигнуть прозрачную, чистую и яркую по тону живопись, с помощью акварельной живописи решают эту проблему. Связующими веществами для художественных красок служат масла, камеди, воски, жидкое стекло и другие вещества, обладающие пленкообразующими способностями. Целью данной рабо-

ты является физико-химическое исследование камеди – природной смолы, а именно, гуаровой камеди для ее использования в качестве пленкообразователя при получении акварельной краски для художественного творчества. Камеди представляют собой набухающие в воде или растворимые в ней полимеры моносахаридов – арабинозы, глюкозы, рамнозы, галактозы, уроновых кислот. Из литературы известно [1–3] применение гуаровой камеди в пищевой, нефтяной промышленности и косметологии. В литературе отсутствуют данные по использованию гуаровой камеди в красках для художественного творчества, в то время как ее использование является экономически и экологически целесообразным, особенно для детского художественного творчества.

В качестве объектов исследования использовали немодифицированную и различные формы модифицированной камеди. Новым в работе являются объекты исследования и получение их физико-химических и коллоидных характеристик.

Для решения поставленной цели были использованы следующие методы исследования:

- определение условной вязкости;
- метод Дю-Нуи для измерения поверхностного натяжения;
- растворимость камеди в растворителях различного класса и другие аналитические методы.

Экспериментальные данные показали понижение в несколько раз условной вязкости для модифицированной камеди, а именно, с 55 до 11 с при концентрации раствора – 1%. Модификация камеди резко снижает время растворения в сравнении с немодифицированной формой с 24 ч до 5–7 мин при температуре 25 °С. Такая же зависимость наблюдается и при температуре 70 °С.

По полученным зависимостям поверхностного натяжения от концентрации растворов определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), рассчитаны поверхностные активности (G) и адсорбция (Г). Определена зависимость полученных показателей при различных рН от 3 до 9. Показана неустойчивость гуаровой камеди в кислых средах. По-видимому, это связано с гидролизом камеди в кислой среде и с частичной потерей вязкости. Этот недостаток гуаровой камеди устраняется при ее модификации. Экспериментальные данные показали стабильность гуаровой камеди при температурах не выше 70 °С. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными, полученными ранее для другого водорастворимого природного полимера – Амбергума.

Перспективы дальнейших исследований мы связываем с изучением коллоидно-химических свойств различных форм гуаровой камеди в щелочных средах и в разработке технологии при составлении рецептуры акварельной краски для детского художественного творчества.

Литература

1. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник. – СПб., 2010. – 624 с.
2. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители: состав, производство, свойства и анализ / Пер. с англ. под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
3. Петрова Т. Г., Ковжина А. Л., Осовская И. И. Пленкообразователи на основе водорастворимых природных // Сб. тез. 10-й Санкт-Петербургской конф. молодых ученых, 10–13 ноября 2014. – СПб., 2014. – С. 103.

ОТРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО АДСОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

П. А. Тарасова, О. В. Асташкина, Н. В. Русова

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов, биологических загрязнений, извлечение и концентрирование благородных металлов, концентрирование биологических объектов и вирусов с целью их исследования и создания вакцин – во всех этих процессах используются различные сорбционно-активные материалы, которые могут проявлять свою сорбционную способность либо за счет ионогенных групп, имеющих на поверхности материала (ионообменные смолы и волокна), либо за счет сорбционно-активных центров различной природы на высокоразвитой поверхности. К сорбентам, обладающим высокоразвитой поверхностью, относят активированные угли (АУ) и активированные углеродные волокна (АУВ). Сорбционную активность АУ и АУВ характеризуют по следующим показателям: сорбционная емкость по красителю метиленовому голубому (мг/г), сорбционная емкость по йоду (%), объем сорбционного пространства по бензолу или толуолу (см³/г). Самым распространенным способом определения сорбционной активности является сорбция красителя метиленового голубого (МГ) по методике в соответствии с ГОСТ 4453-74. Этот метод требует предварительной подготовки, а именно построения калибровочной кривой, кроме того все измерения проводят с использованием спектральных приборов. Авторами [1] предложен экспресс-метод определения сорбционной емкости, а именно титрованием навески сорбента раствором метиленового голубого до полного

насыщения сорбента. Метод прост, не требует специального оборудования и предварительной подготовки (построение калибровочной кривой).

В задачи данной работы входило:

- отработка экспресс-метода определения сорбционной емкости;
- сравнение полученных результатов с данными, определенными по методике на основе ГОСТа.

В качестве объектов исследования были выбраны активированные угли различной природы: АГ-5, БАУ, СКТ, а также активированное углеродное волокно марки «Бусофит».

Титрование проводилось раствором метиленового голубого с исходной концентрацией 1000 мг/л. Параллельно определяли сорбционную емкость по МГ вышеперечисленных сорбентов спектроскопическим методом, используя растворы МГ с исходной концентрацией 1500 и 1000 мг/л. Результаты представлены в таблице.

Результаты определения сорбционной емкости АУ и АУВ

Марка сорбента	Сорбционная емкость по метиленовому голубому, мг/г		
	Метод титрования	Спектральный анализ. Исходная концентрация МГ, мг/л	
		1000	1500
АГ-5	20,3	29,6	59,8
БАУ	22,5	17,3	60,0
СКТ»	10,7	14,7	49,9
«Бусофит	129,8	104,7	172,8

Выводы

1. Апробированный метод определения сорбционной емкости позволяет адекватно оценивать сорбционную способность активированных углеродных материалов.

2. Этот метод намного проще, чем метод спектрального анализа, для которого необходимо дорогостоящее оборудование и построение калибровочной кривой.

3. Установлено, что значения сорбционной емкости, полученные методом титрования практически идентичны значениям емкости, определенной спектрофотометрически.

Литература

1. Кингле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

СОЗДАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ *L*-ЦИСТЕИНА, СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

**Д. В. Вишневецкий, В. С. Лагусева, А. И. Иванова,
С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов**

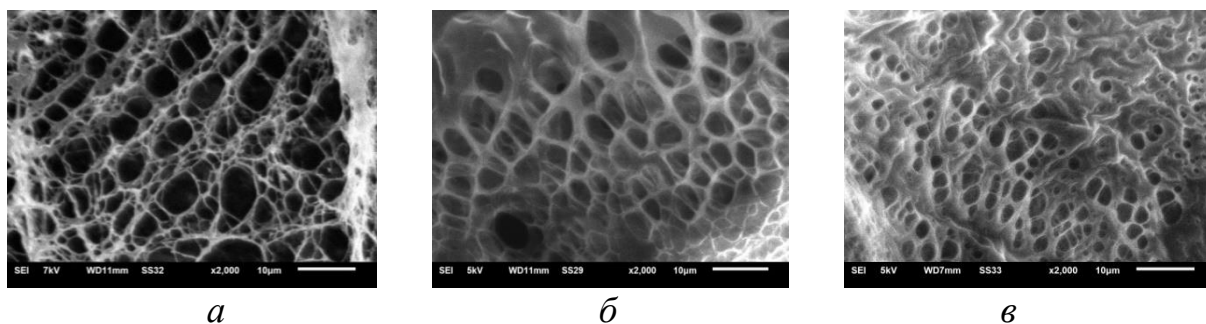
Супрамолекулярные гели на основе водных растворов *L*-цистеина и солей серебра, обладающие антимикробными свойствами, впервые были получены коллективом авторов Тверского университета [1–6]. Существенными недостатками данной системы являются ее низкие вязкость и прочностные свойства [7]. Для повышения вязкости гидрогеля можно, например, вводить в него водорастворимый полимер. Однако пока не ясно, будут ли супрамолекулярные гидрогели совмещаться с раствором полимера.

Целью настоящей работы является изучение процесса самоорганизации в смешанных водных растворах *L*-цистеина и нитрата серебра – цистеин серебряный раствор (ЦСР) и поливинилового спирта (ПВС), а также обсуждение возможных применений новых полученных систем.

Методами УФ-спектроскопии, вискозиметрии, рН-метрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучены процесс самоорганизации и морфология гидрогелей на основе ЦСР и ПВС. Установлена хорошая совместимость водных растворов и гидрогелей ЦСР при их смешении с водным раствором ПВС. Показано, что увеличение концентрации ПВС в ЦСР повышает вязкость и прочность получаемых гидрогелей. Установлено, что взаимодействие между макромолекулами ПВС и супрамолекулами ЦСР осуществляется путем образования водородных связей. Методом СЭМ обнаружена макропористая регулярная структура высушенных гидрогелей с размерами пор от 2 до 5 мкм (рисунок). Введение полимера оказывало значительное влияние на пористость получаемой композиции, давало возможность управлять размерами узлов пространственной сетки и пор, а также способствовало инкапсуляции супрамолекулярной структуры в полимерную матрицу.

Одной из очевидных областей применения полученных макропористых гелей может быть инкапсулирование различных веществ как в матрицу ПВС, так и в поры самого гидрогеля (ксерогеля). Перспективным развитием исследований является выяснение возможности применения получаемых гидрогелей в тканевой инженерии. Кроме того, макропористая структура гидрогеля может использоваться для адресной доставки различных биологически активных веществ к тканям организма.

Таким образом, создана гидрогелевая термодинамически совместимая, стабильная система на основе *L*-цистеина, нитрата серебра и ПВС с улучшенными реологическими характеристиками и повышенной пористостью.



а *б* *в*
Микрофотографии ксерогелей:
а – система без ПВС и *б, в* – с ПВС 1 и 2% масс.

Литература

1. Pakhomov P. M. et al. Study of gelation in aqueous solutions of cysteine and silver nitrate // Colloid Journal, 2004. – V. 66, № 1. – P. 65–70.
2. Пахомов П. М. и др. Супрамолекулярные гели. – Тверь: ТвГУ, 2011. – 270 с.
3. Pakhomov P. M. et al. Formation of nanostructured hydrogels in L-cysteine and silver nitrate solutions // Nanotechnologies in Russia, 2010. – V. 5, № 3–4. – P. 209–213.
4. Pakhomov P. M. et al. A supramolecular medical hydrogel based on L-cysteine and silver ions // Polymer Science Series A, 2011. – V. 53, № 9. – P. 820–826.
5. Baranova O. A. et al. Medical hydrogels based on bioactive compounds. Synthesis, properties, and possible application for preparing bactericidal materials // Fibre Chemistry, 2011. – V. 43, № 1. – P. 90–103.
6. Баранова О. А., Хижняк С. Д., Пахомов П. М. Антимикробные текстильные материалы с пропиткой водными растворами и гелями на основе L-цистеина и нитрата серебра // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности, 2014. – Т. 23, № 1. – С. 37–39.
7. Khizhnyak S. D. et al. Mechanism of gelation in low-concentration aqueous solutions of silver nitrate with L-cysteine and its derivatives // Soft matter, 2017. – V. 13, № 30. – P. 5168–5184.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании ЦКП Тверского государственного университета.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНДИКАТОРНЫХ ТЕСТ-ПОЛОСОК ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

Н. Н. Яценко, М. Н. Орлова, С. В. Житарь

Для решения проблемы оперативного контроля качества растительного сырья перспективными являются тест-методы, которые не требуют сложного оборудования и присутствия специалиста при проведении работ в условиях стационарной химической лаборатории. Большинство тест-методов основаны на использовании аналитических реакций и реагентов в условиях и в формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого или легко измеряемого эффекта.

Большинство растений синтезируют и накапливают огромное количество соединений, относящихся к продуктам фенольной природы. Лекарственно-растительное сырье, содержащее фенольные соединения, используются в качестве противомикробных, противовоспалительных, кровоостанавливающих, желчегонных, тонизирующих, вяжущих и слабительных средств. Поэтому для оценки качества лекарственно-растительное сырье важным показателем является содержание полифенольных соединений.

Главными функциональными группами, определяющими химическую активность, биохимическое и фармакологическое действие являются фенольные гидроксилы. Из числа реакций, обуславливающих активность ОН-групп, наибольший интерес и практическую ценность представляют реакции окисления и комплексообразования.

Одним из перспективных комплексообразующих реагентов для количественного определения растительных полифенолов является хлорид алюминия. В работе [1] на примере анализа многочисленной группы растительных препаратов разнообразного состава было показано, что методика для оценки общего содержания флавоноидов, основанная на измерении светопоглощения при 410–430 нм после добавления хлорида алюминия, является селективной только для флавонов, имеющих в молекуле гидроксильные группы в положении 3 и/или 5 [2, 3]. Образующийся комплекс флавоноидов с ионами алюминия является кинетически замедленным [1], поэтому для создания тест-систем на его основе не пригоден.

Альтернативной методикой определения суммы фенольных соединений в растительном сырье является метод Фолина-Чокальтеу. При действии флавоноидов на реактив Фолина-Чокальтеу происходит его восстановление до окислов W_8O_{23} и Mo_8O_{23} синего цвета. На индикаторные тест-полоски из х/б ткани наносили реактив методом адсорбционной иммобилизации и высушивали при температуре 40–50 °С в сушильном шкафу. Готовые тест-полоски имели однородную желтую окраску, для повышения их стабильности полоски запечатывали в индивидуальные полиэтиленовые пакеты.

Для построения стандартной цветной шкалы на тест-полоски, приготовленные по выше указанной методике, наносили раствор рутина различной концентрации и раствор карбоната натрия. В результате взаимодействия рутина с иммобилизованным реактивом Фолина-Чокальтеу цвет полосок изменялся на синий. Полученная цветная шкала является контрастной и позволяет проводить полуколичественные определения суммы фенольных соединений в интервале концентраций 0,1250–0,0625 г/л в различных объектах.

Разработанные индикаторные тест-полоски применяли для анализа водных вытяжек растительного сырья. Оценка результатов тест определений проводилась путём опроса, в котором участвовало 10 человек. В качестве контрольного метода использовали фотометрический метод.

Максимальное количество полифенольных соединений по результатам фотометрических и тест-определений найдено в водных вытяжках мяты. В листьях мяты содержится не менее 2% эфирного масла, состоящего из ментола и его эфиров, главным образом эфиров изовалериановой и уксусной кислот. Основу эфирного масла мяты перечной составляют ментол, β -фелландрен и другие терпеноиды. Кроме того, в листьях растения содержатся органические кислоты, дубильные вещества, флавоноиды, каротин, бетаин, гесперидин, микроэлементы (медь, марганец, стронций и т.п.) и другие химические соединения. Во всех остальных видах лекарственно-растительного сырья, основными действующими веществами которых являются флавоноидные соединения, фенолкарбоновые кислоты, дубильные вещества, алкалоиды, содержание полифенольных соединений незначительно (в пределах от 2,5 до 5,0 г/л) [4].

Таким образом, разработанные индикаторные тест-полоски, иммобилизованные реактивом Фолина-Чокальтеу, могут быть использованы для определения суммы полифенольных соединений в растительном сырье.

Литература

1. Денисенко Т. А., Вишник А. Б., Цыганок Л. П. Спектрофотометрическое определение суммы фенольных соединений в растительных объектах с использованием хлорида алюминия, 18-молибдодифосфата и реактива Фолина-Чокальтеу // Аналитика и контроль, 2015. – № 4 (19). – С. 373–380.
2. Jurd L. Aluminium complexes of phenolic flavones. Spectral and structural correlation // Phytochemistry, 1969. – V. 8. – P. 445–462.
3. Peřkal A., Pырzynska K. Evaluation of aluminium complexation reaction for flavonoid content assay // Food Analytical Method, 2014. – V. 7, № 9. – P. 1776–1782.
4. Муравьева Д. А., Самылина И. А., Яковлев Д. А. Фармакогнозия: Учебник. – М.: Медицина, 2002. – 656 с.

МНОГОСЛОЙНЫЕ И ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ – НОВЫЙ КЛАСС МАТЕРИАЛОВ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. А. Лысенко

Карл Линней – «человек, который привел Божий мир в систему». Он создал единую классификацию растительного и животного мира. Но на основании чего?

Линней собрал и обобщил тысячи данных о растениях и животных, разработал строгую, но простую систему отнесения различных особей к тем или иным видам в соответствии с им же разработанной бинарной номенклатурой.

Чарльз Дарвин является творцом основ теории эволюции, которая в первоначальном виде была изложена в работе «Происхождения видов путем естественного отбора». Что предшествовало созданию теории? Сбор, сравнение и классификация образцов фауны. Огромную роль в разработке его теории сыграли знания, подчеркнутые у великих предшественников Ж. Б. Ламарка, Э. Дарвин и особенно Ч. Лайеля.

Д. И. Менделеев на основании анализа и обобщения более ранних работ таких ученых как И. В. Дёберейнер, А. Э. Шанкурту, Д. А. Ньюленус и др. сформулировал свою теорию и схему периодической таблицы элементов.

Основным выводом из приведённых выше примеров является следующий – для выявления и обоснования новизны и существующих отличий какого-либо множества даже уже существующих материалов, а в последующем для разработки новых аналогов необходимы скрупулезный анализ свойств, структурных особенностей, областей использования материалов выявленного множества и создание системы их классификации.

Нами выявлен новый класс материалов, которые не являются композициями, но по своей структуре и совокупности свойств отдельных компонентов крайне близки к ним.

Композиты – многокомпонентные (многофазные) материалы, состоящие минимум из двух компонентов, которые имеют четкую границу раздела фаз, сохраняют свои индивидуальные свойства, но в совокупности придают материалу новые, как правило, более высокие, эксплуатационные характеристики. Фаза, объединяющая компоненты композиционного материала (КМ) называется матрицей, компоненты, введенные в матрицу являются наполнителями.

Классическими примерами КМ являются бетон и железобетон, угле- и стеклопластики, пористые и губчатые тела (пенопласты и губки). Среди КМ есть и такие, которые не полностью соответствуют классическому определению

нию – это многослойный материал – фанера, сэндвичевые и ячеистые материалы, триплекс и ламинированные материалы. Но во всех приведенных примерах эти материалы являются единым целым и их компоненты прочно связаны между собой и «не делимы».

Теперь приведем примеры выявленных нами материалов нового класса. Как это не парадоксально, но к таким материалам следует отнести стеганные изделия. Они состоят из двух покровных слоёв и центрального слоя – заполнителя. Все слои связаны между собой механически, сохраняют свою индивидуальность, а совместно, взаимно дополняя, определяют комплекс новых свойств (теплофизических, звукопоглощающих) не свойственных отдельным компонентам. Иным уникальным материалом такого типа, но более технологичным, является многослойный материал «GORE-TEX».

По принципу организации многослойных материалов созданы сорбционно-активные фильтрующие материалы в виде двух полотен, между которыми помещены гранульные или волокнистые сорбенты. Доля покровных слоёв (по массе и по объёму) в таком материале составляет не более 1–2%. Это означает, что подобные материалы могут быть отнесены к высоконаполненным. Как в прочем и стеганные конструкции. Примеров таких многослойных материалов много, и они известны издревле: многослойные щиты из тонких деревянных слоёв римских легионеров; доспехи из листов бумаги древнекитайских воинов; покровы крыш из связанных в пучки соломы или листьев пальмы.

Приведённые примеры не исчерпывают многообразия выявленных материалов нового класса, но достаточно показательно характеризуют их, заставляют продолжить их исследование, разработать систему классификации и определить области их применения.

БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²АО «ЭКОПРОМ», Санкт-Петербург, Россия

Ю. В. Бондаренко¹, Л. Ф. Суржко², И. И. Шамолина¹

Наличие некоторых водорослей в пруду полезно для экосистемы водоема, но в тоже время большое их количество ухудшают органолептические свойства воды, вызывают массовую гибель рыбы и других водных обитателей, создают серьёзную угрозу для здоровья и жизни людей и животных. Поэтому в настоящее время борьба с водорослями является актуальной задачей.

Целью работы являлось исследование основных типов морфологических структур водорослей, химический состав, токсичность, значение водорослей в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности. Так же были рассмотрены биопрепараты для борьбы с ними.

В начале работы были описаны биохимические особенности и морфологическое строение водорослей, которые подразделены на пигментные группы: зеленая, бурая, сине-зеленая, зелено-красная. Современные данные позволяют отнести все имеющиеся сведения о разных видах представителей к десяти отделам: сине-зелёные водоросли, пиррофитовые водоросли, золотистые водоросли, диатомовые водоросли, жёлто-зелёные водоросли, бурые водоросли, красные водоросли, эвшенковые водоросли, зелёные водоросли, хоровые водоросли [1].

Особенность этих растений заключается изначально в строении их клеток. У некоторых водорослей клетки содержат специализированные структуры животного происхождения – органеллы передвижения (жгутики). Иногда встречается стигма. Оболочки не совсем такие, как у обычной растительной клетки. Зачастую они снабжены дополнительными углеводными или липидными слоями. Пигменты заключены в специализированный орган – хроматофор. В остальном строение клетки водорослей подчиняется общим правилам такового у высших растений. Они также имеют: ядро и хроматин, хлоропласты и другие пигментсодержащие структуры, вакуоли с клеточным соком, клеточную стенку, митохондрии, лизосомы, рибосомы, аппарат Гольджи, эндоплазматическую сеть и прочие элементы [2].

Химический состав водорослей неоднороден. Некоторые из них представлены в таблице.

Химический состав водорослей, %

Водоросли	Белки	Углеводы	Липиды
Зеленые	40–45	30–35	10
Бурые	5–15	70	1–3
Красные	20	70	-

Морские водоросли содержат большой комплект биологически активных веществ: полиненасыщенные жирные кислоты, производные хлорофилла, полисахариды, фукоиданы, глюканы, галактины, пектины, альгиновую кислоту, растительные стеринны, каротиноиды.

У многих из них обнаружена противоопухолевая активность (ламинария, фукус), антимикробное, антибактериальное и противовирусное действие. Водоросли обладают антимуtagenным и радиопротекторным действием, а также противовоспалительной и иммуномодулирующей активностью.

Особое внимание представляют бурые водоросли. Они широко применяются в промышленности (пищевая, парфюмерная, текстильная) благодаря наличию таких ценных веществ, как альгиновая кислота, альгинат, маннит и другие. Из обширного класса бурых водорослей можно выделить ламинарию, фукус и саргассы.

Такие вещества, как альгинаты содержатся в мороженом, кетчупе, сыре, мармеладе, джеме, маргарине и в других продуктах. В бурых водорослях есть еще одно очень ценное вещество – маннит. Он используется в медицине при консервировании крови, в виде составной части кровезаменителя. Маннит улучшает отток желчи, снижая риск желчекаменной болезни [3].

Ежегодно на всех континентах планеты люди употребляют в пищу несколько миллиардов тонн переработанных водорослей. В первую очередь речь идет о морской капусте. В ней содержатся и соединения йода, и кальций, который необходим для нормального обмена веществ. Морская капуста, ликвидируя дефицит йода, нормализует работу щитовидной железы, улучшает усвоение белка, фосфора, кальция, железа.

Огромное значение водорослей в природе и жизни человека объясняется их способностью продуцировать органическое вещество. Поэтому они нашли широкое применение в сельском хозяйстве. В развитых странах на основе водорослей изготавливают удобрения. Животным вводят органические компоненты водорослей в пищу.

В последнее время возросло значение водорослей в жизни человека в коммунально-бытовой сфере. Их культивируют в промышленных сточных водах для того, чтобы активизировать процессы самоочищения. В дальнейшем излишняя органическая масса будет использоваться для получения метана, который планируется применять в сельскохозяйственном и промышленном производстве. Лучше всего с загрязнением может справиться хламидонода. Она способна выбирать из воды органические вещества, очищая ее [4].

На данный момент известно около 3 тысяч видов токсичных водорослей. Токсичность зависит от видового состава, количества и физиологического состояния клеток. Не все токсичные водоросли опасны для человека, но многие из них нарушают солевой баланс в организме рыб и беспозвоночных, что является причиной гибели гидробионтов [5].

Разрабатываются биоцидные и альгицидные химические препараты для борьбы с «цветением» воды. Чаще всего используются альгициды, имеющие в своем составе медь, серебро или цинк, или же синтетические органические вещества, содержащие галогены (Cl, Br) или токсифорные группы (–CN, –CNS и др.). Полное обеззараживание происходит при концентрациях 1 мг/л обрабатываемой воды. Главным недостатком биоцидных и альгицидных препаратов является быстрое привыкание к ним (появление устойчивых форм) нежелательных видов водорослей [6].

Разработаны биопрепараты MICROPAN AQUACLEAR и MICROPAN OXILESS, которые содержат натуральные, генетически немодифицированные и нетоксичные микроорганизмы, позволяющие восстанавливать или ускорять естественные циклы самоочищения воды. Препараты снижают концентрации азота, фосфора, тем самым устраняя развитие водорослей.

Применение биопрепаратов является экологически безопасной альтернативой механическим и химическим методам очистки, которые можно применять как для небольших, так и для крупных закрытых водоемах [7].

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы: водоросли – это источник витаминов, количество которых в десятки раз выше, чем в наземных растениях, микроэлементы, аминокислоты, углеводы, полисахариды, ценнейшие соли чрезвычайно полезны для человеческого организма, которые широко применяются в различных отраслях промышленности.

В борьбе с «цветением» при использовании химических биоцидных препаратов изменяются микробиологические показатели качества воды, использование данных биоцидов для предотвращения «цветения» не рекомендуется. При использовании биологических препаратов MICROPAN AQUACLEAR и MICROPAN OXILESS выяснилось, что они являются безвредными (нетоксичными) для водоемов.

Литература

1. Андреева И. И., Родман Л. С. Ботаника. – М.: Колос, 2005. – 527 с.
2. Яковлев Г. П., Челомбитко В. А. Ботаника. – СПб.: Изд-во СПбГХФА, 2003. – 647 с.
3. Табакае О. В. Биологически активные вещества потенциально промысловых бурых водорослей дальневосточного региона. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. – 132 с.
4. Лемеза Н. А. Альгология и микология. – М.: Высшая школа, 2008. – 71 с.

5. Вершинин А. О., Орлова Т. Ю. Токсичные и вредные водоросли в прибрежных водах России // Океанология, 2008. – № 4. – С. 568-582.

6. Пигалаев С. А., Широносков О. В., Минаков В. В. Очистка водоёмов от сине-зелёных водорослей // МИС-РТ, 2011. – № 50. – С. 4.

7. Костляев В. А., Ягодка С. Н., Соколов В. А. Чувствительность *Anabaena spiroides* к цинку и кобальту. – М., 1977. – 92 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ПОЛИСАХАРИДОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ В ВОЛОКНА И ПЛЕНКИ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

А. М. Бочек

В представленном сообщении рассмотрены основные источники целлюлозы и хитина, используемые в промышленных масштабах в разных странах и показаны экологические проблемы, связанные с выделением целлюлозы и хитина из разных источников. Сделан сравнительный анализ существующих технологий получения гидратцеллюлозных волокон и показаны достоинства и недостатки новых технологий в сравнении с классическим вискозным процессом. Рассмотрены уже известные технологии получения нановолокон на основе природных и синтетических полимеров способом электроформования и области их применения.

Проанализированы достоинства и недостатки волокон на основе природных и синтетических полимеров с точки зрения экологической безопасности: различия в физико-механических и санитарно-гигиенических свойствах, в механизмах и скорости биодеструкции. Рассмотрены перспективы применения нановолокон на основе полисахаридов, получаемых способом электроформования.

К достоинствам природных полимеров можно отнести то, что они синтезируются самой природой, (т.е. постоянно возобновляемый источник сырья), являются биodeградируемыми (экологически безопасные полимеры) и изделия на их основе обладают хорошими санитарно-гигиеническими свойствами. Основным недостатком является получение волокон, пленок и гранул возможно только через стадию приготовления растворов полимеров («растворные технологии») с использованием растворителей, загрязняющих окружающую среду, что удорожает технологии производства готовых изделий на основе природных полимеров.

У синтетических полимеров к достоинствам можно отнести: получение волокон и пленок из расплавов полимеров, что существенно снижает себестоимость готовой продукции, высокая термостойкость, прочностные характеристики изделий и устойчивость к воздействию концентрированных

растворов кислот и щелочей (полиимиды, полиамиды, полиолефины, полиэферы и т.п.). К недостаткам относится то, что основная часть синтетических полимеров не является биodeградируемыми (для их утилизации необходимо строить заводы по утилизации использованных полимеров).

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПО ОБОСНОВАНИЮ ВОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ ДЛЯ ПАО «БУМАЖНАЯ ФАБРИКА «КОММУНАР»»

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

А. И. Кушнеров, И. В. Антонов, А. И. Шишкин

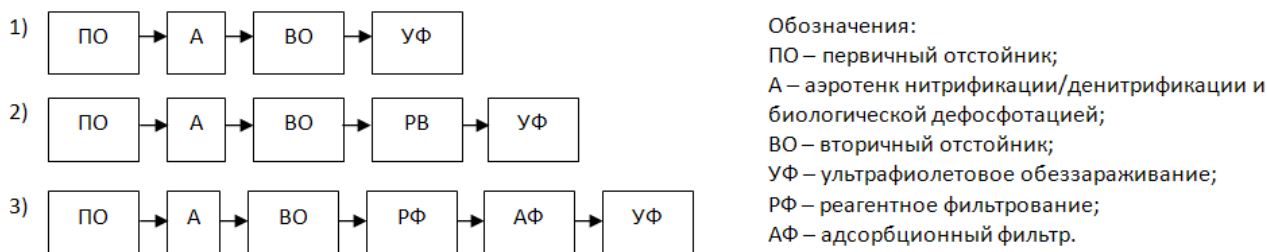
Для обеспечения предприятием разработанных нормативов на сброс сточных вод (НДС) необходимо обоснование природоохранных мероприятий, включающих совершенствование очистных сооружений и технологии производства. При этом обязательно учитываются особенности рассматриваемой отрасли (специфические загрязняющие вещества и др.), а так же финансовые ограничения водопользователей. Таким образом, для поставленной проблемы применима задача эколого-экономической оптимизации.

Реализацию метода многокритериальной оптимизации рассмотрим для следующей природно-технической системы: ПАО БФ «Коммунар» – р. Ижора. Так для предприятия ПАО БФ «Коммунар» специалистами ЗАО «Креал» были предложены три схемы очистки со следующими основными критериями: капитальные затраты, ущерб водным ресурсам и надежность системы очистки. Исходные данные для задачи представлены в таблице.

В качестве схем очистки сточных вод предлагаются три варианта с разными блоками и методами очистки (рисунок).

Исходные данные для ПАО БФ «Коммунар» при решении задачи оптимизации

Схема очистки сточных вод	Критерии		
	Капитальные затраты, млн руб.	Величина вреда, млн руб.	Надежность системы очистки
1	75	62	0,90
2	105	65	0,95
3	310	0	0,80



Схемы очистки сточных вод для ПАО БФ «Коммунар»

При анализе исходных данных таблицы и рисунка возникает неопределенность выбора схемы очистки. Для решения данного типа задачи используют многокритериальную оптимизацию [1] на основе интегрального критерия оптимизации E :

$$E = \sum_{i=1}^n e_i \cdot v_i \rightarrow \max,$$

где e_i частный локальный показатель, v_i критерий важности критерия.

Определение входящих в формулу параметров изложено в литературе [2]. В ходе работы авторами был установлен порядок важности критериев и с помощью метода парных сравнений определены коэффициенты важности: капитальные затраты $v_1 = 0,17$, величина вреда $v_2 = 0,5$, надежность системы очистки $v_3 = 0,33$.

В результате расчетов в программе МО Excel были получены следующие значения интегрального критерия E : 0,52 для схемы №1, 0,64 для схемы №2 и 0,5 для схемы 3. Максимальное значение интегрального критерия – $E=0,64$, что соответствует наиболее оптимальной схеме очистки сточных вод (2), которая может быть рекомендована для ПАО БФ «Коммунар».

Литература

1. Федоров М. П. Экологические основы управления природно-техническими системами. – СПб.: СПбГПУ, 2007. – 506 с.
2. Кушнеров А. И., Шишкин А. И. Комплексные критерии качества воды речных бассейнов для нормирования допустимых воздействий // Сб. докладов XIX Междунар. научно-практ. конф. «Проблемы управления речными бассейнами при освоении Сибири и Арктики в контексте глобального изменения климата планеты в XXI веке». Том I. – Тюмень: ТИУ, 2017. – С. 134–141.

ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО МАСЛУ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия

Н. С. Лукичева¹, А. Ю. Кузнецов¹, Д. С. Бугакова¹, Е. С. Свешникова²

Одной из важных задач в охране окружающей среды является сбор, рекуперация и утилизация разливов нефти-, масло-продуктов (МНП). В рамках решения задач разработки эффективных поглотителей МНП ниже приводятся данные, характеризующие поглотительную способность по МНП материалов различной природы (таблица).

Поглотительная способность (г/г) по отношению к различным видам масла

Материал	Масло ATF		Масло веретенное		Масло машинное отработанное	
	Время поглощения, мин					
	15	45	15	45	15	45
Опилки	4,0	4,0	4,0	3,8	4,2	4,2
Бумага пористо-фильтрующая	7,0	6,8	6,5	6,2	7,5	6,8
Спанбонд	4,5	4,9	4,9	5,5	5,9	6,1
Отходы резинотехнические мелкие «1»	1,9	2,1	2,0	2,1	1,8	1,8
Отходы резинотехнические крупные «2»	1,8	2,0	1,8	1,8	1,5	1,6
Углерод-углеродный пористый материал	6,7	8,6	6,2	6,2	6,5	6,6
ТРГ	30	32	28	30	31	32

Полученные данные свидетельствуют о том, что наименьшей поглотительной способностью по отношению к трем видам масла обладают отходы резинотехнической промышленности. Их поглотительная способность (ПС) не превышает 2,02 масла на 1 г сорбента.

Неожиданно хорошо показали себя в качестве поглотителей МНП пористые впитывающие бумаги (фильтры, впитывающие салфетки и т.д.). Их поглотительная способность составила 7,0–7,5 г на 1 г сорбента.

Не плохой ПС обладает углерод-углеродный пористый композит, способный сорбировать до 8,6 г ПНМ на 1 г.

Реперным материалом с наилучшей поглотительной способностью обладает терморасширенный графит (ТРГ). Этот порошок способен удерживать в своей структуре до 32 г МНП.

ЛИКВИДАЦИЯ ПРОЛИВОВ ТОКСИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ

¹ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

С. В. Половцев¹, Ю. Г. Осипов¹, Н. В. Пеганова^{1,2}, В. И. Мануйлова¹

С возрастанием масштабов добычи, транспорта, хранения и переработки нефти, особенно в трудновосстанавливаемых северных биогеоценозах, проблема борьбы с аварийными утечками и выбросами нефти и нефтепродуктов становится острой мировой проблемой, в которой решающими и первостепенными являются вопросы не только экономики, но и экологии. Методы и средства защиты от аварийного растекания аварийных загрязнений разработаны недостаточно, несмотря на значительное количество новых материалов для практического разрешения этой проблемы и в соответствии с гармонизацией международного законодательства об охране окружающей среды. Загрязнения нефтью почвы и океанов, вследствие аварийных проливов нефти ведет за собой гибель многих живых существ, обитающих в данной области.

В настоящее время разработаны различные методы очистки и восстановления морских акваторий от разливов нефти, в том числе механические (сбор нефти с поверхности воды различными приспособлениями), физико-химические (например, контролируемое сжигание, применение различных адсорбентов, диспергирование и эмульгирование), а также биоремедиационные методы [1].

Для совершенствования процесса сбора и ликвидации проливов легколетучих пожароопасных и токсичных органических жидкостей нами была создана полимерная пена из нетоксичной модифицированной карбамидоформальдегидной смолы, которая, благодаря технике вспенивания и отверждения, имеет высокую пористость 84–93%, причём до 90% пор являются сквозными, открытыми. Пена гидрофобна, не поддерживает горение. В товарном виде полимерная пена – сухой порошок 100–500 мкм, гранулы неправильной формы до 10–20 мм, и компактные блоки от 50×50 до 200×200 см толщиной от 50 до

150 мм. Кажущаяся плотность полимера 0,007–0,014 г/см³ при истинной плотности компактного полимера ~ 1 г/см³. [2]. Сорбент идеально подходит для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, и соответствуют всем требованиям, предъявляемым к сорбентам, применяемым для решения данной задачи. В дополнение к вышеизложенным свойствам необходимо отметить, что:

- материал сорбентов хорошо смачивается углеводородами нефти;
- сорбент обладает высокой плавучестью;
- материал сорбента безопасен для окружающей среды, не нарушает естественного экологического равновесия в случае длительного пребывания в воде и почве;
- применим для сбора нефтепродуктов с поверхности морских, солоноватых и пресных вод, прибрежной зоны и всех типов почв.

При испытаниях по сравнению с аналогами на основе активированного угля пена имеет ряд преимуществ:

- удобна в использовании при ликвидации разливов нефти, нанесении и сборе с обрабатываемых поверхностей;
- при остаточном разложении не выделяет вредных побочных продуктов, не вызывает загрязнение воды биоразлагаемой органикой, приводящей к нарушению биологического равновесия в месте применения;
- не тонет при длительном контакте с водой любого состава и легко собираема с почв как сухих, так и заболоченных.

Сорбционные характеристики полимерной пены изучались методом капиллярной пропитки [3]. Регистрируемое изменение количества впитываемых нефтепродуктов ПО «Киришинефтеоргсинтез», нефти-сырца Сургутского месторождения и бензинов [4] положено в основу расчета параметров капиллярного поглощения и определения сорбционной ёмкости сорбента (86–120 г/г), что вкуче с возможностью герметизации специально разработанными составами представляет достойную конкуренцию применяемым в настоящее время дисперсным и волокнистым сорбентам и открывает широкие возможности для применения в ликвидации аварийных проливов.

Литература

1. Долгополова В. Л., Патрушева О. В. Способы очистки морских акваторий от нефтяных загрязнений // Молодой ученый, 2016. – № 29. – С. 229–234.
2. Половцев С. В. и др. Полимерная пена для сбора и ликвидации проливов легколетучих пожароопасных и токсичных жидкостей, нефти и нефтепродуктов // Вестник ИНЖЭКОНа. Серия: Технические науки, 2011. – № 8. – С. 68-73.
3. Аксельруд Г. А., Альтшуллер М. А. Введение в капиллярно-химическую технологию. – М.: Химия, 1988. – 263 с.

4. Другов Ю. С., Муравьев А. Г., Родин А. А. Экспресс-анализ экологических проб: практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 427 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВАРКИ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Е. Д. Софронова, В. А. Липин

Переработка природного полимера – древесины, в соответствии с современными мировыми тенденциями, должна быть направлена не только на глубокую его переработку, но и на снижение отрицательного воздействия на окружающую среду и обеспечивать безопасность жизнедеятельности человека.

Для целлюлозно-бумажной промышленности «расходные коэффициенты сырья» для получения целлюлозы является важнейшим экономическим фактором целесообразности ее производства. Снижение этой величины позволяет снизить себестоимость готовой продукции, и, следовательно, увеличить прибыль предприятия.

Как правило, действующие предприятия целлюлозно-бумажной промышленности по количеству осуществляемых сбросов и выбросов не соответствуют экологическим нормам. Модернизация сульфатных целлюлозно-бумажных заводов направлена, во многом, на решение существующих экологических проблем.

В современных условиях динамично развивающейся отрасли при проведении модернизации одновременно ставится задача увеличения производительности предприятия и снижение сбросов и выбросов в окружающую среду. В то же время традиционные методы увеличения производительности целлюлозно-бумажных производств сопровождается пропорциональным увеличением образования вредных газов, которые необходимо очищать и/или сжигать.

Одним из направлений модернизации на производстве, которое бы позволило решить обозначенные задачи, является совершенствование технологии варки целлюлозы [1–3].

Потребление упаковочных видов бумаги и картона ежегодно растет в среднем на 4–5%. Для производства картона крафт-лайнера, бумаги для гофрирования, конденсаторной бумаги, а также различных других упаковочных видов бумаг и картона наиболее перспективно применение модифицированного метода сульфатной варки с использованием полисульфидного щелока.

Действующие предприятия, как правило, имеют ограничения по производительности оборудования. В этом случае применение полисульфидного метода варки позволяет с одной стороны снизить потребление сырья при аналогичном выходе целлюлозы, а с другой стороны возможно увеличение производительности предприятия при той же нагрузке на оборудование и на окружающую среду.

Полисульфидная целлюлоза характеризуется повышенной прочностью на разрыв и продавливание, а также сравнимым сопротивлением раздиранию по сравнению с сульфатной целлюлозой. Белимость полисульфидной целлюлозы практически не отличается от сульфатной.

Также достоинством полисульфидной варки является возможность сокращения энергетических затрат на размол при ее производстве, как правило, на 30%, по сравнению с производством сульфатной целлюлозы. Это связано с тем, что в результате использования оранжевого щелока конечное содержание лигнина в целлюлозе ниже, чем у сульфатной целлюлозы при равном выходе, а содержание углеводной части выше, что способствует лучшим бумагообразующим свойствам.

Разработана технология получения полисульфидной небеленой целлюлозы, включающая обработку древесного сырья полисульфидным щелоком. Технология позволяет увеличить выход целлюлозы в среднем на 2% и снизить выбросы дурнопахнущих газов на стадии начальной делигнификации.

Литература

1. Patent US № 9580864 B2 Kraft cooking method using polysulfide cooking liquor / M. Lindstrom, F. Wilgotson. – 28.02.2017.
2. Paananen M., Sixta H. High-alkali low-temperature polysulfide pulping (HALT) of Scots pine // Bioresource Technology, 2015. – № 193. – P. 97–102.
3. Rahman H. et al. The effect of increased pulp yield using additives in the softwood kraft cook on the physical properties of low-grammage handsheets // Nordic pulp and paper research journal, 2017. – V. 32, № 2. – P. 317–323.

РАСТВОРИМОСТЬ КАРБОНАТА МАГНИЯ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 120 и 140 °С

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

П. П. Власов, Л. Ю. Александрова, Ю. В. Королева

При использовании Н–катионирования для умягчения природных вод в различных технологических процессах образуются большие объемы стоков, содержащие сульфат кальция, магния и серную кислоту, оказывая негативное влияние на окружающую среду. Для регенерации катионита исполь-

зуют серную кислоту, концентрация которой не должна превышать 0,8%. Требование к концентрации H_2SO_4 обусловлено высокой обменной емкостью катионита и возможностью загипсовывания слоя загрузки при регенерации. Разработанные ранее способы восстановления отработанных регенерационных растворов (ОРР) не нашли широкого применения на производстве из-за ряда существенных недостатков [1–3]. Термохимический способ [4] восстановления ОРР позволяет практически полностью извлечь соли жесткости. Кроме этого, необходимо разработать технологии позволяющие устранить и предотвратить сбрасывание кислотных стоков с одновременным получением продукции пригодной к реализации, что и является главной задачей данной работы.

На растворимость карбонатов кальция и магния оказывает влияние множество факторов: температура, давление, pH раствора [5–7]. Отмечено, что увеличение температуры и давления приводит к уменьшению растворимости кальцита. Растворимость карбонатов кальция и магния повышается в присутствии хлоридов и не изменяется при добавлении бикарбоната натрия [8]. Анализ литературных источников показал отсутствие сведений о растворимости карбонатов магния в растворах сульфата натрия с концентрацией 1–7% в температурной области 120–140 °С.

Основная задача исследования – организация на Н-катионитовых фильтрах водооборота после обработки сернокислотных ОРР, что также позволяет получить сульфат натрия, который может быть использован при восстановлении ОРР Na-катионитового фильтра или для получения продукционного десятиводного сульфата натрия. Определение растворимости карбоната магния в растворах сульфата натрия имеет решающее значение для рециклинга ОРР из-за поддержания необходимой концентрации сульфата натрия.

Растворимость соединения $\text{MgCO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 120 и 140 °С изучалась изотермическим методом [9]. Анализ содержания в растворе кальция и магния проводился титриметрическим (комплексометрическим) методом [10].

Данные по растворимости карбоната магния в растворах сульфата натрия при температурах 120 и 140 °С приведены в таблице.

Растворимость полугидрата карбоната магния (в пересчете на безводное вещество) в системе Na^+ , Mg^{2+} / SO_4^{2-} , CO_3^{2-} – H_2O при 120 и 140 °С

Температура, °С	Содержание в растворе, %		Растворимость, мг/дм ³	
	сульфат натрия	карбонат натрия	$\text{MgCO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	
120	0,5	–	242,1	
	1,0	–	271,4	
	3,0	–	384,3	
	5,0	–	512,4	
	7,0	–	630,0	
	7,0	0,1	–	344,4
		0,3	–	210,2
		0,5	–	146,9
		0,7	–	113,3
	140	0,5	–	221,7
1,0		–	253,1	
3,0		–	400,3	
5,0		–	482,9	
7,0		–	608,9	
7,0		0,1	–	323,3
		0,3	–	188,9
		0,5	–	126,1
		0,7	–	92,4

Литература

1. А.с. СССР № 874651. Способ обработки отработанного регенерационного раствора хлористого натрия используемого для регенерации Na^+ – катионитовых фильтров / С. П. Высоцкий, В. С. Парыкин.. - Оpubл. 23.10.1981.
2. Патент РФ № 2205070. Способ обработки отработанных регенерационных растворов соли натрий-катионитовых фильтров / Е. Г. Амосова, П. И. Долгополов, Н. В. Потапова. – Заявл. 18.04.2002. – Оpubл. 27.05.2003.
3. Патент РФ № 2471556. Способ обработки отработанных регенерационных растворов соли натрий-катионитовых фильтров / Л. А. Мазитов. – Заявл. 11.08.2011. – Оpubл. 10.01.2013.
4. Александрова Л. Ю., Власов П. П. Термохимический метод восстановления отработанных регенерационных растворов катионитовых фильтров // Сборник научных трудов молодых ученых, аспирантов, студентов и преподавателей: материалы седьмого молодежного экологического конгресса «Северная пальмира». – СПб.: НИЦЭБ РАН, 2016.

5. Галеев Р. Г., Дияшев Р. Н., Потапов С. С. Исследование минерального состава и причин отложений солей в нефтепромышленном оборудовании // Нефтяное хозяйство, 1998. – № 5. – С. 41–45.
6. Маринин Н. С. и др. Методы борьбы с отложением солей // Обзор информ. ВНИИОНГ, 1980. – 55 с.
7. Персиянцев М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.
8. Перельман Ф. М. Методы изображения многокомпонентных систем. – М.: Аккад. Наук СССР, 1959. – 135 с.
9. Слободчиков А. М., Ашихмина Т. Я. Исследование водно-солевых систем методом растворимости. – Киров: Кировский пединститут, 1993. – 123 с.
10. Анализ минерального сырья / под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956. – 1050 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Л. Н. Быкова, Р. Ф. Витковская, К. С. Некрасова

Целью данной работы является получение волокнистого кобальтсодержащего каталитического материала и исследование топографии его поверхности и каталитической активности для технологий охраны окружающей среды и ресурсосбережения.

В качестве образцов использовались пленочные материалы на основе модифицированного ПАН, обработанные водным раствором соли металла $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. При получении образцов и их исследовании принимались следующие соотношения технологических параметров: время обработки модифицированного материала раствором соли трехвалентного кобальта (1, 3, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 240, 480, 960 и 1920 мин), концентрация соли трехвалентного кобальта (50 г/л), концентрация красителя кислотного синего (45–10 г/л), масса образца катализатора (0,6–1,7 г), температура 20 °С, pH = 2.

Для изучения пленочных образцов применялись методы ИК-спектроскопии на Фурье спектрометре ФСМ 1201 и электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM – 6390 для получения данных о механизмах координации и распределении металла на полимерном носителе. Для исследования каталитической активности полимерных

металлосодержащих катализаторов использовался метод окисления красителя кислотный синий 45 по методу, описанному в источнике [1]. Опыты проводились при расходах воздуха, которые: во-первых, обеспечивали избыточное от стехиометрического количество кислорода, необходимое для полного окисления всех компонентов реакции, во-вторых, формировали в реакторе режим полного смешения. Определение деструкции красителя осуществляли с помощью УФ-спектроскопии на спектрофотометре Specord M-40.

Результаты изучения активности катализатора показали, что наилучшие свойства проявляют образцы подвергшиеся обработке в течение 10 мин. Данные по определению кобальта в модифицированных пленках указывают на рост его количества при увеличении времени обработки от одной до десяти мин. Это обуславливается тем, что процесс присоединения металла к лиганду определяется скоростью диффундирования ионов к его функциональным группам. Оптимальные для работы катализатора активные центры успевают образоваться уже за первые минуты обработки, затем в течение 10 мин идет накопление этих структур, а формирующиеся при дальнейшем увеличении времени ассоциаты не участвуют в катализе и, возможно, ухудшают свойства катализатора.

Полученные кинетические параметры свидетельствуют о протекании каталитических процессов окисления в диффузионной области.

Литература

1. Смирнов А. Ю., Витковская Р. Ф. Влияние кислотности среды на механизм образования активных центров на поверхности катализатора // Вестник СПГУТД, 2010. – № 3. – С. 12–14

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ (задание №4.5718.2017/8.9).

УГЛЕРОДНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

А. Г. Захаров А. Н. Прусов, С. М. Прусова, А. В. Базанов

Методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и адсорбции азота исследованы структурные превращения железосодержащей волокнистой и микрокристаллической целлюлозы льна и пеньки при термической обработке в инертной среде. Получены мезопористые ферромагнитные графитосодержащие углеродные композиты с удельной поверхностью 110–650 м²/г. Показано, что природа целлюлозной матрицы и аниона соли железа влияют на состав, форму, размеры металлических

частиц и на процесс каталитической графитизации. В процессе карбонизации целлюлозы в инертной среде по мере повышения температуры соли железа превращаются в оксиды металла в виде наночастиц. При температуре выше 500°C образуется аморфный композит, который проявляет слабые магнитные свойства из-за образования частицы магнетита железа (Fe_3O_4). При 700–800°C наночастицы оксида металла восстанавливаются до наночастиц Fe^0 и одновременно образуется карбид железа (Fe_3C). Его образование свидетельствует о поглощении углерода наночастицами железа, т. е. процесс графитизации идет через образование метастабильных карбидов металла, которые при дальнейшем повышении температуры разлагаются и образуют жидкую фазу – аморфный углерод-железо. После растворения аморфного углерода в жидкой фазе железа идет процесс образования упорядоченных графитовых наноструктур.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01240).

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ PVdF-HFP, ДОПИРОВАННЫЕ ПРОТОННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Л. П. Сафонова¹, Л. Э. Шмуклер¹, Е. В. Глушенкова², Ю. А. Фадеева¹

Изучено влияние катиона в составе протонных ионных жидкостей на электрохимические и термические характеристики мембран на основе сополимера поливинилиденфторид-*co*-гексофторопропилен, допированного трифторацетатом диэтил-, триэтил-, трибутил-, диметилэтил-, диизопропилэтил-, триэтанолламмония. Методы исследования: спектроскопия электрохимического импеданса, ИК(НПВО) спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, сканирующая зондовая микроскопия. Допирование полимера снижает степень его кристалличности. Электропроводность солей в полимерной матрице снижается в пределах одного порядка.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00640).

Авторский указатель

- Ciesielski R. 111, 115, 118
Dawid B. 112, 114, 115
Dubkov S. 111
Gavrilov S. 111
Gromov D. 111
Jaworski J. 120
Kedziora A. 111, 112, 114, 115
Leyko J. 120
Maniecki T. 111, 112, 114, 115, 118,
119, 120
Maniukiewicz W. 111, 112, 114, 119
Mierczynski P. 111, 112, 114, 118, 119, 120
Mitukiewicz G. 120
Mosinska M. 112, 114, 115
Shtyka O. 118, 119
Słobiński K. 120
Szynkowska M. I. 112
Wyrzykowski D. 121
Zakrzewski M. 112, 114, 115
Абдуразаков А. 97
Абильпеисова А. А. 28
Абрамова Е. С. 11, 107
Агафонов А. В. 64
Айкашева О. С. 43
Аитова А. Н. 11
Аким Э. Л. 65, 67, 69
Александрова Л. Ю. 145
Алексеев Е. Э. 24
Алексеева Г. А. 50
Алексеева О. В. 64
Алешина Л. А. 75
Амбарнов Д. В. 51
Амирова А. И. 122
Антонов И. В. 139
Антонова В. С. 78
Анфёрова М. С. 90
Арзамасцев С. В. 100, 102
Асташкина О. В. 4, 6, 8, 12, 127
Ахмедшаев А. Ш. 97
Бабкин О. Э. 43
Бабкина Л. А. 43
Багровская Н. А. 64
Базанов А. В. 149
Базанова О. С. 35
Бекешев А. З. 53
Белесов А. В. 86
Бондаренко Ю. В. 135
Борисов А. Н. 36
Бочек А. М. 90, 92, 138
Бражникова Е. Н. 90
Бредихин П. А. 100, 102
Бугакова Д. С. 141
Буринский С. В. 8
Быкова Л. Н. 148
Бычкова Е. В. 39, 47
Вавилова С. Ю. 22
Васильев М. П. 50
Виноградов Н. В. 69
Витковская Р. Ф. 148
Вишневецкий Д. В. 129
Власов П. П. 145
Власова Е. Н. 62
Вохидова Н. Р. 97
Галицын В. П. 24
Гладунова О. И. 12
Глушенкова Е. В. 150
Горбачев С. А. 123
Горбунова М. А. 123
Горшков Н. И. 15
Гребенников С. Ф. 11, 88
Груздева И. Г. 104
Дасаев В. Н. 69
Демидов В. Н. 62
Докучаев В. Н. 6
Дресвянина Е. Н. 88
Дружинина Т. В. 28
Дянкова Т. Ю. 109
Ёлкина А. А. 18
Житарь С. В. 131
Забивалова Н. М. 90
Захаров А. Г. 149
Зверева В. А. 33

Иванова А. И. 26, 129
Ильина В. В. 43
Ипатова Е. В. 83
Испинкова М. С. 39
Кадыкова Ю. А. 53, 100, 102
Калганова С. Г. 100, 102
Калугина М. С. 107
Каморин Д. М. 17
Каморина С. И. 17
Кардаш М. М. 28, 51
Кильдеева Н. Р. 93
Кирилэ Т. Ю. 18, 122
Климова А. 107
Комарова Л. Н. 47
Кононенко Н. А. 51
Королева Ю. В. 145
Косяков Д. С. 83, 86
Котельникова Н. Е. 62, 75
Красиков В. Д. 15
Краснов В. В. 45
Кудышкин В. О. 97
Кузнецов А. Ю. 141
Кузнецова Е. В. 125
Курлыкин М. П. 18
Кушнеров А. И. 139
Лаврентьев В. К. 90
Лагусева В. С. 129
Ладесов А. В. 86
Лапатин Н. А. 36
Левкина Н. Л. 30
Лейман В. И. 41
Леонов Д. В. 30
Липин В. А. 80, 144
Лукичева Н. С. 141
Лысенко А. А. 4, 6, 8, 12, 133
Малахова И. И. 15
Мальшев А. А. 6
Мандре Ю. Г. 69
Мануйлова В. И. 142
Медведев А. В. 60
Межеумов И. Н. 26
Михаилиди А. М. 62, 75
Михайловская А. П. 106, 107
Мокрецова С. А. 39
Москалюк О. А. 57
Мостовой А. С. 45, 53, 55
Мурко А. Ю. 15
Некрасова К. С. 148
Новикова А. А. 31
Новоселов Н. П. 78
Носков А. В. 64
Одинокоев А. С. 35
Орлова М. Н. 80, 131
Осипов Ю. Г. 142
Осовская И. И. 31, 33, 41, 78,
123, 125
Останен А. В. 109
Пак В. Н. 36
Панарин Е. Ф. 49
Пахомов П. М. 24, 26, 129
Пеганова Н. В. 35, 142
Пекарец А. А. 69
Пивоварова Е. 107
Пиковской И. И. 83, 86
Половцев С. В. 142
Примаченко Б. М. 59
Прокопович К. В. 53
Пророкова Н. П. 22
Прусов А. Н. 149
Прусова С. М. 149
Прусский А. И. 75
Разумеев К. Э. 60
Рахметулина Л. А. 45
Рашидова С. Ш. 97
Редина Л. В. 95
Родионова А. Н. 64
Русова Н. В. 4, 8, 12, 127
Садиков А. Ю. 17
Сафонова Л. П. 150
Сашина Е. С. 80
Свешникова Е. С. 6, 51, 141
Симонова М. А. 17
Смирнова А. В. 41
Смолин А. С. 65

Соколов А. В. 24
Софронова Е. Д. 80, 144
Стасенко А. Ю. 73
Строкин К. О. 59
Султанова Ф. Х. 71
Суржко Л. Ф. 135
Таганова А. А. 55
Таганова В. А. 47
Тарасова П. А. 127
Таусарова Б. Р. 71, 73
Теньковцев А. В. 18, 122
Терин Д. В. 28, 51
Теслина Н. В. 53
Тоболина А. И. 18
Труевцев А. В. 57
Тюрина В. О. 17
Ульяновский Н. В. 83, 86
Устинова Т. П. 30
Фадеева Ю. А. 150
Фёдорова Н. С. 109
Филиппов А. П. 17, 18, 122
Хайруллин А. Р. 17
Хижняк С. Д. 24, 26, 129
Химич Н. Н. 123
Целуйкин В. Н. 45
Цобкалло Е. С. 57
Цыбук И. О. 4
Шаврина И. С. 83
Шалыгина В. В. 20
Шамолина И. И. 135
Шевчук И. Л. 92
Шишкин А. И. 139
Шмуклер Л. Э. 150
Щербина Н. А. 47
Юденко А. Н. 88
Яковлев А. В. 45
Яковлева Е. В. 45
Ященко Н. Н. 131

Научное издание

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

IV Международной научной конференции

Оригинал-макет подготовлен А. П. Михайловской

Подписано в печать 27.09.18.

Формат 60×84 ¹/₁₆

Печать трафаретная. Усл. печ. л. 8.9. Тираж 150 экз. Заказ 434

Электр. адрес: chem.sutd@yandex.ru

Отпечатано в типографии ФГБОУВО «СПбГУПТД»

191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26